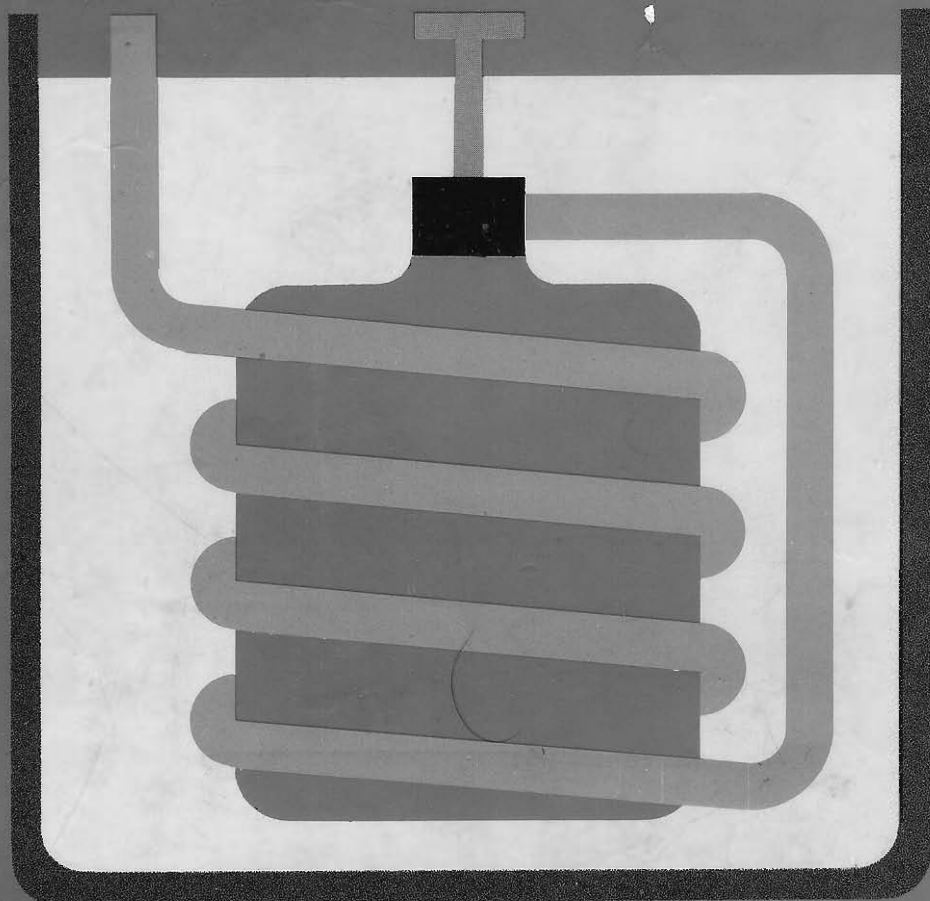


Mark W. ZEMANSKY
Richard H. DITTMAN

Calor y Termodinámica

SEXTA EDICION



**Mc
Graw
Hill**

CALOR Y TERMODINAMICA

Sexta edición

Mark W. Zemansky, Ph. D.

Professor of Physics, Emeritus
The City College of
The City University of New York

Richard H. Dittman, Ph. D.

*Associate Professor of Physics
University of Wisconsin-Milwaukee*

Traducción:

Juan Masarnau Brasó
Catedrático de Termodinámica y Físico-Química
E. T. S. Ingenieros Industriales
Universidad Politécnica de Cataluña

Revisión técnica:

Antonio Sánchez Sánchez
Catedrático de Termodinámica
y Física Atómica y Nuclear
E. T. S. Ingenieros Aeronáuticos
Universidad Politécnica de Madrid

McGraw-Hill

MEXICO • BOGOTA • BUENOS AIRES • GUATEMALA • LISBOA • MADRID • NUEVA YORK
PANAMA • SAN JUAN • SANTIAGO • SAO PAULO
AUCKLAND • HAMBURGO • JOHANNESBURGO • LONDRES • MONTREAL • NUEVA DELHI • PARIS
SAN FRANCISCO • SINGAPUR • ST. LOUIS • SIDNEY • TOKIO • TORONTO



ESCUELA DE FISICA

536.7
24
1984
EJ. 2

CALOR Y TERMODINÁMICA

Prohibida la reproducción total o parcial de esta obra,
por cualquier medio, sin autorización escrita del editor.

DERECHOS RESERVADOS ©, 1985, respecto a la primera edición en español por
LIBROS MCGRAW-HILL DE MEXICO, S. A. DE C. V.

Atlacomulco 499-501, Fracc. Industrial San Andrés Atoto

53500 Naucalpan de Juárez, Edo. de México

Miembro de la Cámara Nacional de la Industria Editorial, Reg. Núm. 465

ISBN 968-451-631-2

Reimpreso de la sexta edición en inglés de
HEAT AND THERMODYNAMICS

Copyright © MCMLXXXI, by McGraw-Hill, Inc., U. S. A.

ISBN 0-07-072808-9

2345678901

F. I.-84

8012345796

Impreso en México

Printed in Mexico

Esta obra se terminó de
imprimir en mayo de 1986

en Editorial Calypso, S.A.

Oculistas No. 43

Col. Sifón

Delegación Iztapalapa

09400 México, D.F.

Se tiraron 1 500 ejemplares

A
Adele C. Zemansky
y
Maria M. Dittman

CONTENIDO

Prólogo	xiii
Notación	xv

Primera parte: Conceptos básicos

1	Temperatura	3
1.1	Criterio macroscópico	3
1.2	Criterio microscópico	4
1.3	Comparación de los criterios macroscópico y microscópico	5
1.4	Propósito de la termodinámica	5
1.5	Equilibrio térmico	6
1.6	Concepto de temperatura	8
1.7	Medida de la temperatura	11
1.8	Comparación de termómetros	14
1.9	Termómetro de gas	15
1.10	Temperatura del gas ideal	17
1.11	Escala de temperatura Celsius	19
1.12	Termometría de resistencia eléctrica	20
1.13	Termopar	21
1.14	Escala práctica internacional de temperatura (1968) (IPTS-68)	22
2	Sistemas termodinámicos simples	26
2.1	Equilibrio termodinámico	26
2.2	Diagrama PV de una sustancia pura	29
2.3	Diagrama $P\theta$ de una sustancia pura	31
2.4	Superficie $PV\theta$	33
2.5	Ecuaciones de estado	34
2.6	Cambios diferenciales de estado	35
2.7	Teoremas matemáticos	38
2.8	Alambre estirado	40
2.9	Lámina superficial	41

viii CONTENIDO

2.10	Pila reversible	43
2.11	Lámina de dieléctrico	45
2.12	Varilla paramagnética	46
2.13	Magnitudes intensivas y extensivas	47
3	Trabajo	51
3.1	Trabajo	51
3.2	Procesos cuasi-estáticos	52
3.3	Trabajo en un sistema hidrostático	53
3.4	Diagrama PV	55
3.5	El trabajo depende de la trayectoria	56
3.6	Trabajo en procesos cuasi-estáticos	57
3.7	Trabajo al variar la longitud de un alambre	59
3.8	Trabajo al variar el área de una lámina superficial	60
3.9	Trabajo al variar la carga de una pila reversible	60
3.10	Trabajo al variar la polarización de un sólido dieléctrico	62
3.11	Trabajo al variar la imanación de un sólido magnético	64
3.12	Resumen	66
3.13	Sistemas compuestos	67
4	Calor y primer principio de la termodinámica	72
4.1	Trabajo y calor	72
4.2	Trabajo adiabático	75
4.3	Función energía interna	78
4.4	Formulación matemática del primer principio de la termodinámica	78
4.5	Concepto de calor	80
4.6	Forma diferencial del primer principio de la termodinámica	81
4.7	Capacidad calorífica y su medida	83
4.8	Capacidad calorífica del agua; la caloría	87
4.9	Ecuaciones para un sistema hidrostático	88
4.10	Flujo cuasi-estático de calor; fuente de calor	89
4.11	Conducción del calor	91
4.12	Conductividad térmica	92
4.13	Convección del calor	94
4.14	Radiación térmica; cuerpo negro	95
4.15	Ley de Kirchhoff; calor radiado	97
4.16	Ley de Stefan-Boltzmann	100
5	Gases ideales	107
5.1	Ecuación de estado de un gas	107
5.2	Energía interna de un gas	110
5.3	Gas ideal	114
5.4	Determinación experimental de capacidades caloríficas	117
5.5	Proceso adiabático cuasi-estático	118
5.6	Método de Rüchhardt para medir γ	121
5.7	Velocidad de una onda longitudinal	124
5.8	Termometría acústica	129
5.9	El criterio microscópico	130
5.10	Ecuación de estado de un gas ideal	132

6	Motores, frigoríficos y segundo principio de la termodinámica	144
6.1	Transformación de trabajo en calor, y viceversa	144
6.2	El motor Stirling	146
6.3	La máquina de vapor	149
6.4	Motores de combustión interna	151
6.5	Enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio de la termodinámica	156
6.6	Frigorífico	157
6.7	Equivalencia de los enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius	163
7	Reversibilidad y escala Kelvin de temperatura	169
7.1	Reversibilidad e irreversibilidad	169
7.2	Irreversibilidad mecánica externa	170
7.3	Irreversibilidad mecánica interna	172
7.4	Irreversibilidad térmica externa e interna	172
7.5	Irreversibilidad química	173
7.6	Condiciones para la reversibilidad	173
7.7	Existencia de superficies adiabáticas reversibles	175
7.8	Integrabilidad de dQ	180
7.9	Significado físico de λ	182
7.10	Escala Kelvin de temperaturas	185
7.11	Igualdad de las temperaturas de la escala de gas ideal y de la escala Kelvin	187
8	Entropía	192
8.1	El concepto de entropía	192
8.2	Entropía de un gas ideal	194
8.3	Diagrama TS	196
8.4	Ciclo de Carnot	200
8.5	Entropía y reversibilidad	201
8.6	Entropía e irreversibilidad	203
8.7	Entropía y estados de no equilibrio	207
8.8	Principio del aumento de entropía	209
8.9	Aplicaciones del principio de la entropía a la ingeniería	212
8.10	Entropía y energía no utilizable	214
8.11	Entropía y desorden	217
8.12	Entropía y sentido. Entropía absoluta	217
8.13	Flujo y producción de entropía	219
9	Sustancias puras	227
9.1	Entalpia	227
9.2	Funciones de Helmholtz y de Gibbs	231
9.3	Dos teoremas matemáticos	233
9.4	Relaciones de Maxwell	235
9.5	Las ecuaciones $T dS$	237
9.6	Ecuaciones de la energía	241
9.7	Ecuaciones de las capacidades caloríficas	243

x CONTENIDO

9.8	Capacidad calorífica a presión constante	246
9.9	Coeficiente de dilatación térmica	248
9.10	Compresibilidad	252
9.11	Capacidad calorífica a volumen constante	256
10	Cambios de fase: fusión, vaporización y sublimación	262
10.1	Cambios de primer orden; ecuación de Clapeyron	262
10.2	Fusión	265
10.3	Vaporización	269
10.4	Sublimación; ecuación de Kirchhoff	277
10.5	Constante de la presión de vapor	280
10.6	Medida de la presión de vapor	283

Segunda parte: Aplicación de los conceptos básicos

11	Mecánica estadística	295
11.1	Principios fundamentales	295
11.2	Distribución de equilibrio	299
11.3	Significado de A y β	302
11.4	Función de partición	306
11.5	Función de partición de un gas ideal monoatómico	308
11.6	Equipartición de la energía	310
11.7	Distribución de velocidades moleculares	313
11.8	Interpretación estadística del trabajo y del calor	318
11.9	Desorden, entropía e información	319
12	Propiedades térmicas de los sólidos	325
12.1	Mecánica estadística de un cristal no metálico	325
12.2	Espectro de frecuencias de cristales	330
12.3	Propiedades térmicas de no metales	333
12.4	Propiedades térmicas de los metales	336
13	Cambios de fase de orden superior.	
	Fenómenos críticos	348
13.1	Efecto Joule-Kelvin	348
13.2	Licuación de gases por efecto Joule-Kelvin	351
13.3	Estado crítico	357
13.4	Exponentes del punto crítico	363
13.5	Exponentes del punto crítico de un sistema magnético	367
13.6	Cambios de orden superior	370
13.7	Helio líquido y sólido	375
14	Equilibrio químico	383
14.1	Ley de Dalton	383
14.2	Membrana semipermeable	384
14.3	Teorema de Gibbs	385

14.4	Entropía de una mezcla de gases ideales inertes	387
14.5	Función de Gibbs de una mezcla de gases ideales inertes	389
14.6	Equilibrio químico	391
14.7	Descripción termodinámica de estados de no equilibrio	393
14.8	Condiciones para el equilibrio químico	395
14.9	Condiciones de estabilidad mecánica	396
14.10	Ecuaciones termodinámicas para una fase	398
14.11	Potenciales químicos	401
14.12	Grado de reacción	403
14.13	Ecuación de la reacción en el equilibrio	406
15	Reacciones del gas ideal	411
15.1	Ley de acción de masas	411
15.2	Determinación experimental de las constantes de equilibrio	412
15.3	Calor de reacción	415
15.4	Ecuación de Nernst	419
15.5	Afinidad	421
15.6	Desplazamiento del equilibrio	425
15.7	Capacidad calorífica de los gases reaccionantes en equilibrio	427
16	Sistemas heterogéneos	432
16.1	Ecuaciones termodinámicas de un sistema heterogéneo	432
16.2	Regla de las fases sin reacción química	434
16.3	Aplicaciones simples de la regla de las fases	438
16.4	La regla de las fases con reacción química	442
16.5	Determinación del número de componentes	446
16.6	Desplazamiento del equilibrio	449
17	Temas especiales	456
17.1	Alambre estirado	456
17.2	Lámina superficial	456
17.3	Pila reversible	458
17.4	Pila de combustible	460
17.5	Dieléctrico	462
17.6	Fenómenos termoeléctricos	464
17.7	Corrientes eléctrica y de calor simultáneas en un conductor	467
17.8	Efectos Seebeck y Peltier	469
17.9	Efecto Thomson y ecuaciones de Kelvin	471
17.10	Refrigeración termoeléctrica	475
17.11	Propiedades de un gas de fotones	475
17.12	Estadística Bose-Einstein aplicada a los fotones	478
17.13	Pirómetro óptico	481
17.14	Las leyes de Wien y de Stefan-Boltzmann	483
17.15	Presión de radiación; radiación del cuerpo negro como un sistema termodinámico	486

18	Paramagnetismo iónico y criogenia	496
18.1	Magnetismo atómico	496
18.2	Mecánica estadística de un subsistema de iones magnéticos	500
18.3	Momento magnético de un subsistema de iones magnéticos	505
18.4	Propiedades térmicas de un subsistema de iones magnéticos	510
18.5	Producción de temperaturas de milésimas de grado por disminución adiabática del campo magnético	515
18.6	Termometría de bajas temperaturas	523
18.7	Frigorífico de dilución $^3\text{He}/^4\text{He}$	529
19	Magnetismo nuclear, temperaturas negativas y el tercer principio de la termodinámica	536
19.1	Polarización de núcleos magnéticos	536
19.2	Producción de temperaturas de nanogrados por disminución del campo magnético nuclear	541
19.3	Temperaturas Kelvin negativas	544
19.4	El experimento de Pound, Purcell y Ramsey	548
19.5	Termodinámica a temperaturas negativas	552
19.6	Tercer principio de la termodinámica	554
	Apéndices	
A	Constantes físicas	563
B	Métodos de los multiplicadores de Lagrange	564
C	Cálculo de la integral $\int_0^\infty e^{-ax^2} dx$	567
D	Funciones zeta de Riemann	569
	Bibliografía	571
	Respuestas a problemas seleccionados	573
	Índice	579

PROLOGO

Los primeros libros de texto sobre «el calor» dedicaban muchos capítulos a discusiones de termometría, calorimetría y máquinas térmicas, incluyendo muchos detalles experimentales, y concluían con uno o dos capítulos en los cuales se intentaba construir una teoría deductiva, conocida como «termodinámica». En ambas partes sólo se consideraban las características de la materia en gran escala, de modo que las dos eran estrictamente «macroscópicas». Posteriormente, al comprender mejor la teoría molecular, se incluyeron en este campo de estudio materias como la mecánica estadística y la teoría cinética. Dado que estas dos materias adoptan el punto de vista microscópico, se necesitaba un término más general para incluir las cuatro divisiones: calor, termodinámica, mecánica estadística y teoría cinética. El término más ampliamente usado hoy con este fin es el de «física térmica». Desde luego no hay ninguna regla concreta y rápida para ponderar la importancia de cada una de las divisiones de la física térmica. Algunos autores consideran de importancia primordial la mecánica estadística y la teoría cinética, y el calor y la termodinámica como algo desgraciadamente necesario. Otros sienten una culpable veneración por la mecánica estadística oculta tras el inapropiado nombre de «termodinámica estadística», que parece referirse a una materia que es al mismo tiempo microscópica y macroscópica.

En el presente volumen la termodinámica constituye, aproximadamente, un 50 por 100, el calor un 37 por 100, la mecánica estadística un 10 por 100 y la teoría cinética un 3 por 100. La razón principal de esta distribución es la profunda convicción de los autores de que lo fundamental de la materia es la termodinámica, para la cual está bien preparado el estudiante universitario. Los estudiantes de segundo o tercer año tienen suficientes conocimientos de física y matemáticas para enfrentarse con los argumentos y demostraciones termodinámicos; más comprometido sería penetrar en las sutilezas de la teoría ergódica o de los conjuntos de Gibbs. Tan sólo se incluye un sencillo tratamiento de las partículas débilmente interactuantes y su aplicación a un gas ideal, un gas de electrones, radiación del cuerpo negro, una red vibrante y

un subsistema de ion paramagnético en un cristal. Esta sexta edición contiene prácticamente la misma cantidad de ingeniería, química y detalles experimentales que las anteriores, pero se han suprimido los temas de superfluidez y superconductividad, dado que su tratamiento ya no es exclusivamente termodinámico.

Las dos características principales de esta sexta edición son: (1) el uso casi exclusivo de unidades SI en todas las partes de la materia, con la excepción de algunos temas de termodinámica química, y (2) la subdivisión del libro en dos secciones casi iguales; la primera parte, dedicada a conceptos fundamentales, está destinada a ser el núcleo de un curso de introducción en termodinámica, y la segunda parte se inicia con un capítulo sobre mecánica estadística elemental pensado para permitir al profesor elegir aquellas aplicaciones que requieran el uso de la termodinámica y la mecánica estadística, tales como calores específicos de sólidos, criogenia, paramagnetismo nuclear y temperaturas negativas, por nombrar unos pocos. La segunda parte contiene temas tales como equilibrio químico, reacciones de gases ideales, teoría de las fases, el tercer principio, pilas de combustible, pares termoelectrónicos, radiación del cuerpo negro y temperaturas Kelvin negativas.

Los autores desean expresar su reconocimiento a la profesionalidad, comprensión y amabilidad mostradas por el personal de McGraw-Hill en la preparación de este libro —en particular Marian Provenzano y Scott Amerman—. Los autores están muy agradecidos al profesor Peter T. Landsberg de la Southampton University y a Joan Warnow del American Institute of Physics por suministrarles tales retratos.

Mark W. Zemansky
Richard H. Dittman

NOTACION

MAYUSCULAS CURSIVAS

<i>A</i>	Area; constante de capacidad calorífica paramagnética
<i>B</i>	Segundo coeficiente del virial; función de Brillouin
<i>C</i>	Capacidad calorífica; punto crítico
<i>D</i>	Función de Debye; desplazamiento eléctrico
<i>E</i>	Campo eléctrico; energía
<i>F</i>	Función de Helmholtz
<i>G</i>	Función de Gibbs
<i>H</i>	Entalpia
<i>I</i>	Intensidad de corriente; número cuántico nuclear
<i>J</i>	Número cuántico electrónico
<i>K</i>	Conductividad térmica; constante de equilibrio
<i>L</i>	Longitud; calor latente; coeficiente de acoplamiento
<i>M</i>	Imanación; masa
<i>N</i>	Número de moléculas
<i>P</i>	Presión
<i>Q</i>	Calor

MINUSCULAS CURSIVAS

<i>a</i>	Dimensión; $g\mu_B\mu_0\mathcal{H}/kT$
<i>b</i>	Dimensión; constante
<i>c</i>	Capacidad calorífica molar; velocidad de la luz
<i>d</i>	Signo diferencial
<i>e</i>	Base del logaritmo neperiano; carga del electrón
<i>f</i>	Función de Helmholtz molar; grados de libertad
<i>g</i>	Función de Gibbs molar; factor de Landé; grado de degeneración
<i>h</i>	Entalpia molar; constante de Planck
<i>i</i>	Constante de la presión de vapor
<i>j</i>	Valencia
<i>k</i>	Constante de Boltzmann
<i>l</i>	Calor latente por kilogramo o por mol
<i>m</i>	Masa de una molécula o electrón
<i>n</i>	Numero de moles; número cuántico
<i>p</i>	Presión parcial; momento
<i>q</i>	Calor por mol

xvi NOTACION

R	Constante universal de los gases; resistencia eléctrica; radio	r	Radio; número de reacciones individuales
S	Entropía	s	Entropía molar
T	Temperatura Kelvin	t	Temperatura Celsius; temperatura empírica
U	Energía interna	u	Energía molar; densidad de energía radiante
V	Volumen	v	Volumen molar
W	Trabajo	w	Velocidad de una onda o de una molécula
X	Desplazamiento generalizado	x	Coordenada espacial; fracción molar
Y	Fuerza generalizada; módulo de Young	y	Coordenada espacial; fracción
Z	Carga eléctrica; función de partición; factor de compresibilidad	z	Coordenada espacial

MAYUSCULAS INGLESAS

\mathcal{B}	Inducción magnética
\mathcal{E}	Fuerza electromotriz
\mathcal{F}	Tensión; fuerza
\mathcal{H}	Intensidad magnética
\mathcal{M}	Masa molar o peso molecular
\mathcal{N}	Emitancia radiante
\mathcal{S}	Tensión superficial

SIMBOLOS ROMANOS PARA UNIDADES

m	metro
kg	kilogramo
s	segundo
atm	atmósfera
A	amperio
A/m	amperio vuelta por metro
C	culombio
Hz	hertz (cps)
J	julio
N	newton
Pa	Pascal
T	tesla
V	voltio
W	watio

SIMBOLOS ESPECIALES

N_A	Número de Avogadro
d	Diferencial inexacta
N_F	Constante de Faraday
T^*	Temperatura magnética
C'_C	Constante de Curie

LETRAS DEL ALFABETO GRIEGO

α	Dilatación lineal; exponente del punto crítico
β	Dilatación cúbica; $1/kT$; exponente del punto crítico
γ	Razón de capacidades caloríficas; término electrónico en la capacidad calorífica; exponente del punto crítico
Ω	Probabilidad termodinámica; ángulo sólido
δ	Energía de unión magnética; exponente del punto crítico
Δ	Diferencia finita
ε	Grado de reacción; energía molecular; diferencia de temperaturas reducidas; coeficiente de Seebeck

η	Rendimiento	Π	Polarización
θ	Temperatura de gas ideal; ángulo	π	Coefficiente Peltier
Θ	Temperatura Debye	ρ	Densidad (masa por unidad de volumen)
κ	Compresibilidad	σ	Coefficiente Thomson; constante de Stefan-Boltzmann; función para una superficie isoentrópica
λ	Longitud de onda; multiplicador de Lagrange; factor integrante	τ	Tiempo; período
μ	Coefficiente Joule-Kelvin; momento magnético molecular; potencial químico	ϕ	Ángulo; función de temperatura
μ_0	Permeabilidad del vacío	φ	Número de fases
ν	Densidad molecular; frecuencia; coeficiente estequiométrico	ω	Coefficiente de funcionamiento; velocidad angular
		χ	Susceptibilidad magnética

PRIMERA PARTE

CONCEPTOS BASICOS

TEMPERATURA

1.1. CRITERIO MACROSCOPICO

El estudio de cualquier rama especial de la física comienza con el aislamiento de una región restringida del espacio o de una porción finita de materia de su entorno. La parte aislada (de forma imaginaria) y sobre la cual fijamos la atención se denomina *sistema*, y todo aquello exterior al sistema que tiene relación directa con su comportamiento se designa como *entorno*. Elegido un sistema, el paso siguiente es describirlo mediante magnitudes relacionadas con el comportamiento del sistema o sus interacciones con el entorno, o ambas cosas a la vez. Pueden adoptarse, en general, dos criterios: *macroscópico* y *microscópico*.

Tomemos como sistema el contenido de un cilindro de un motor de automóvil. Un análisis químico mostraría antes de la explosión una mezcla de hidrocarburos y aire y, tras la inflamación de la mezcla, los productos de la combustión se describirían en términos de ciertos compuestos químicos. La descripción de la *composición* del sistema consiste en especificar las cantidades relativas de estas sustancias. En un instante cualquiera, el sistema cuya composición se ha descrito ocupa un cierto *volumen*, que depende de la posición del pistón. El volumen puede medirse fácilmente y en el laboratorio se registra automáticamente su valor por medio de un dispositivo acoplado al pistón. Otra magnitud indispensable en la descripción de nuestro sistema es la *presión* de los gases dentro del cilindro. Después de la inflamación de la mezcla la presión es grande; tras el escape de los productos de la combustión la presión es pequeña. En el laboratorio, para medir los cambios de presión y

obtener registro automático mientras el motor funciona, puede usarse un manómetro. Finalmente existe otra magnitud sin la cual no tendríamos una idea adecuada del funcionamiento del motor. Esta magnitud es la *temperatura*, que, como veremos, en muchos casos puede medirse tan fácilmente como las otras magnitudes.

Hemos descrito el sistema contenido en un cilindro de un motor de automóvil especificando cuatro magnitudes: composición, volumen, presión y temperatura. Estas magnitudes se refieren a las macrocaracterísticas, o propiedades en gran escala, del sistema y proporcionan una *descripción macroscópica* del mismo. Por ello se denominan *coordenadas macroscópicas*. Las magnitudes que han de especificarse para proporcionar una descripción macroscópica de otros sistemas son, naturalmente, distintas; pero en general las coordenadas macroscópicas tienen las siguientes características comunes:

1. No implican hipótesis especiales concernientes a la estructura de la materia.
2. Su número es pequeño.
3. Nos las sugieren, más o menos directamente, nuestros sentidos.
4. En general pueden medirse directamente.

Resumiendo, la descripción macroscópica de un sistema implica la especificación de *algunas propiedades fundamentales medibles* del mismo.

1.2. CRITERIO MICROSCOPICO

Desde el punto de vista de la *mecánica estadística*, se considera que un sistema consiste en un gran número N de moléculas, cada una de las cuales puede existir en un conjunto de estados cuyas energías son $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$. Se supone que las moléculas interaccionan mutuamente por medio de choques o de campos de fuerza. Podemos imaginar el sistema de moléculas aislado, o en ciertos casos, englobado en un grupo de sistemas similares o *conjunto* de sistemas. Se aplican conceptos probabilísticos, y se admite que el estado de equilibrio del sistema es el estado de mayor probabilidad. El problema fundamental consiste en hallar el número de moléculas que se encuentran en cada uno de los estados de energía molecular (conocido por *poblaciones* de los estados) cuando se alcanza el equilibrio. Dado que la mecánica estadística se tratará con cierta extensión en el Capítulo 11, no es necesario proseguir ahora con este tema. Es evidente, sin embargo, que la descripción microscópica de un sistema implica las siguientes características:

1. Se hacen hipótesis acerca de la estructura de la materia; por ejemplo, se supone la existencia de moléculas.
2. Deben especificarse muchas magnitudes.
3. Nuestros sentidos no sugieren las magnitudes a especificar.
4. Las magnitudes especificadas no pueden medirse.

1.3. COMPARACION DE LOS CRITERIOS MACROSCOPICO Y MICROSCOPICO

Aunque pudiera parecer que ambos criterios son totalmente distintos e incompatibles, existe, no obstante, una relación entre ellos; y cuando ambos criterios se aplican al mismo sistema, deben conducir a idéntica conclusión. La relación entre ambos criterios reside en el hecho de que las pocas propiedades medibles directamente cuya especificación constituye la descripción macroscópica son en realidad los valores medios, durante un cierto período de tiempo, de un gran número de características microscópicas. Por ejemplo, la magnitud macroscópica presión es el promedio de la derivada de la cantidad de movimiento debida a todos los choques moleculares efectuados por unidad de superficie. La presión, sin embargo, es una propiedad que percibimos mediante nuestros sentidos. Sentimos los efectos de la presión. La presión fue comprobada, medida y utilizada mucho antes de que los físicos tuvieran razones para creer en la existencia de choques moleculares. El concepto de presión permanecerá y tendrá el mismo significado para todo ser humano, aunque se modifique la teoría molecular. En esto reside una diferencia importante entre los criterios macroscópico y microscópico. Las pocas propiedades macroscópicas medibles son tan seguras como nuestros sentidos. Permanecerán inmutables mientras nuestros sentidos sean los mismos. Por el contrario, el criterio microscópico va más allá de nuestros sentidos: postula la existencia de moléculas, su movimiento, sus estados energéticos, sus interacciones, etc. Continuamente se modifica y no podemos estar seguros de que las hipótesis están justificadas hasta que hemos comparado una consecuencia deducida tomando como base estas hipótesis, con una consecuencia análoga deducida sobre la base del criterio macroscópico.

1.4. PROPOSITO DE LA TERMODINAMICA

Hemos destacado que una descripción de las macrocaracterísticas de un sistema mediante algunas de sus propiedades medibles, sugeridas más o menos directamente por nuestros sentidos, constituye la descripción macroscópica. Tales descripciones constituyen el punto de partida de las investigaciones en todas las ramas de la física. Por ejemplo, al tratar de la mecánica de un cuerpo rígido adoptamos el criterio macroscópico en cuanto se consideran solamente los aspectos externos del cuerpo rígido. La posición de su centro de gravedad se especifica, en un instante determinado, respecto a unos ejes de coordenadas. La posición, el tiempo y una combinación de ambos, tal como la velocidad, constituyen algunas de las magnitudes macroscópicas utilizadas en mecánica, y se denominan *coordenadas mecánicas*. Las coordenadas mecánicas sirven para determinar las energías cinética y potencial del cuerpo rígido respecto a los ejes de coordenadas; es decir, las energías cinética y potencial del cuerpo en conjunto. Estos dos tipos de energía constituyen la

energía externa o *mecánica* del cuerpo rígido. El propósito de la mecánica es encontrar relaciones entre las coordenadas de posición y el tiempo que sean consistentes con las leyes del movimiento de Newton.

En termodinámica, sin embargo, la atención se dirige hacia el *interior* de un sistema. Se adopta un criterio macroscópico y se consideran solamente aquellas magnitudes macroscópicas que están relacionadas con el estado interno de un sistema. Mediante la experimentación se determinan las magnitudes que son necesarias y suficientes para la descripción de tal estado interno. Las magnitudes macroscópicas que están relacionadas con el estado interno de un sistema se denominan *coordenadas termodinámicas*. Tales coordenadas se utilizan para determinar la *energía interna* de un sistema. El objeto de la termodinámica es encontrar entre las coordenadas termodinámicas relaciones generales coherentes con sus principios básicos. Un sistema que puede describirse mediante coordenadas termodinámicas se denomina *sistema termodinámico*. Ejemplos de importantes sistemas termodinámicos en ingeniería son: un gas, tal como el aire; un vapor, tal como el vapor de agua; una mezcla, tal como la de vapor de gasolina y aire; un vapor en contacto con un líquido, tal como el amoníaco líquido y su vapor. La termodinámica química se ocupa de tales sistemas y, además sólidos, láminas superficiales y pilas eléctricas. La termodinámica física abarca, además, sistemas tales como alambres estirados, condensadores eléctricos, termopares y sustancias magnéticas.

1.5. EQUILIBRIO TERMICO

Hemos visto que puede darse una descripción macroscópica de una mezcla gaseosa especificando magnitudes tales como la composición, la masa, la presión y el volumen. La experiencia demuestra que, para una composición dada y una masa constante, son posibles muchos valores distintos de la presión y el volumen. Si se mantiene constante la presión, el volumen puede variar dentro de un amplio intervalo de valores, y viceversa. Dicho de otro modo, la presión y el volumen son coordenadas independientes. Análogamente, la experiencia demuestra que para un alambre de masa constante, la tensión y la longitud son coordenadas independientes, así como en el caso de una lámina superficial, la tensión superficial y la superficie pueden variarse independientemente. Algunos sistemas, tales como una pila eléctrica con dos electrodos distintos y un electrólito que, a primera vista, parecen muy complicados, también pueden describirse solamente mediante dos coordenadas independientes. Por el contrario hay sistemas compuestos, formados por un cierto número de partes homogéneas, que precisan la especificación de dos coordenadas independientes por cada parte homogénea. En el Capítulo 2 se detallarán varios sistemas y sus coordenadas termodinámicas. Por ahora, para simplificar nuestro estudio, trataremos solamente con sistemas de masa y composición constantes, cada uno de los cuales precisa, para su descripción, *únicamente un par* de coordenadas independientes. Esto no

implica pérdida esencial de generalidad y ocasiona una considerable economía de palabras. Cuando nos refiramos a cualquier sistema no especificado utilizaremos los símbolos Y y X para designar un par de coordenadas independientes.

El estado de un sistema en el que Y y X tienen valores definidos, que permanecen constantes mientras no se modifican las condiciones externas, se dice que es un estado de *equilibrio*. La experiencia demuestra que la existencia de un estado de equilibrio en un sistema depende de la proximidad de otros sistemas y de la naturaleza de la pared de separación entre ellos. Las paredes pueden ser *adiabáticas* o *diatérmicas*. Si una pared es *adiabática* (véase Figura 1.1a), un estado Y, X del sistema A puede coexistir en equilibrio con un estado Y', X' del sistema B para *cualesquiera* valores posibles de las cuatro magnitudes, siempre que la pared resista los esfuerzos provocados por la diferencia entre ambos conjuntos de coordenadas. Gruesas capas de madera, hormigón, asbesto, fieltro, espuma de poliestireno, etc., constituyen excelentes aproximaciones experimentales de paredes adiabáticas. Si los dos sistemas están separados por una pared *diatérmica* (véase Fig. 1.1b), los valores de Y, X e Y', X' cambiarán espontáneamente hasta que se alcance un estado de equilibrio del conjunto. Entonces se dice que ambos sistemas se encuentran en *equilibrio térmico* entre sí. La pared diatérmica más frecuente es una placa metálica delgada. *El equilibrio térmico es el estado alcanzado por dos (o más) sistemas, caracterizado por valores particulares de las coordenadas de los sistemas después de haber estado en comunicación entre sí a través de una pared diatérmica.*

Imaginemos dos sistemas A y B separados entre sí por una pared adiabática, pero cada uno de ellos en contacto a través de una pared diatérmica con un tercer sistema C , estando todo el conjunto rodeado por una pared adiabática, como se muestra en la Figura 1.2a. La experiencia demuestra que ambos sistemas alcanzarán el equilibrio térmico con el tercero y que no tendrá lugar cambio alguno si, posteriormente, se sustituye la pared adiabática entre A y B por una pared diatérmica (Fig. 1.2b). Si en lugar de

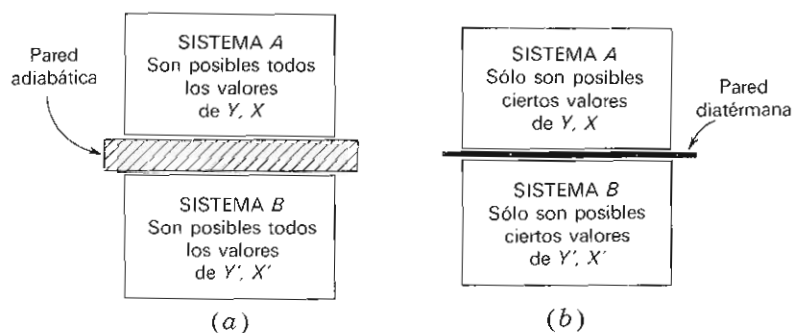


Figura 1.1. Propiedades de las paredes adiabáticas y diatérmicas.

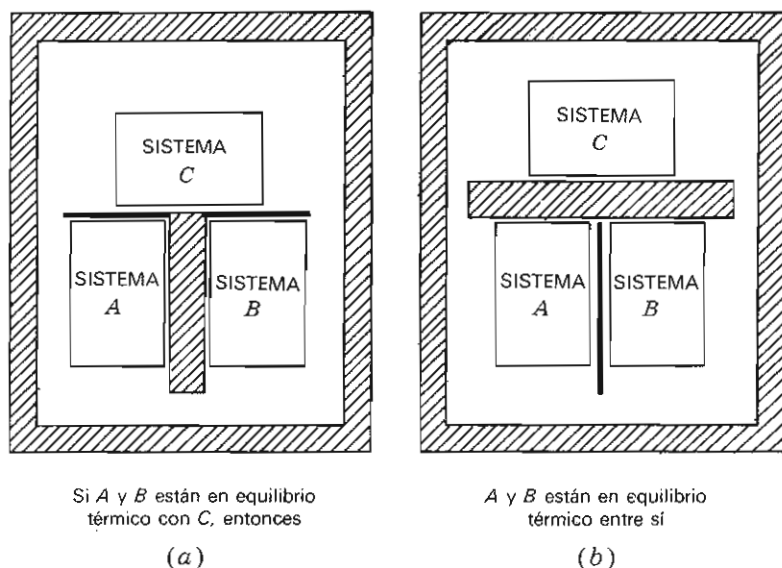


Figura 1.2. Principio cero de la termodinámica. (Las paredes adiabáticas se representan mediante sombreado; las paredes diatérmicas mediante líneas gruesas.)

permitir que los sistemas A y B alcancen el equilibrio con C al mismo tiempo, hacemos que primero se obtenga equilibrio entre A y C y luego entre B y C (siendo el estado del sistema C el mismo en ambos casos), entonces, cuando A y B se comuniquen a través de una pared diatérmica, se verá que están en equilibrio térmico. Utilizaremos la expresión «dos sistemas están en equilibrio térmico» para indicar que los dos sistemas están en estados tales que, si ambos se *pusieran* en contacto a través de una pared diatérmica, el conjunto *estaría* en equilibrio térmico. Estos hechos experimentales pueden enunciarse de la siguiente forma: *Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero están en equilibrio térmico entre sí.* De acuerdo con R. H. Fowler, llamaremos a este postulado el *principio cero de la termodinámica*.

1.6. CONCEPTO DE TEMPERATURA

Consideremos un sistema A en el estado Y_1, X_1 , en equilibrio térmico con un sistema B en el estado Y'_1, X'_1 . Si separamos el sistema A y modificamos su estado, será posible encontrar otro estado Y_2, X_2 , el cual se halle en equilibrio térmico con el estado *inicial* Y'_1, X'_1 del sistema B. La experiencia demuestra que existe un conjunto de estados $Y_1, X_1; Y_2, X_2; Y_3, X_3$; etc., cada uno de los cuales se halla en equilibrio térmico con el *mismo* estado Y'_1, X'_1 del sistema B y que, de acuerdo con el principio cero, están en equilibrio térmico entre sí. Supondremos que *todos* estos estados, cuando se representan en un diagrama YX, se sitúan sobre una curva tal como la I de la Figura 1.3, que llamaremos

isoterma. Una isoterma es el lugar de todos los puntos que representan estados en los cuales un sistema se halla en equilibrio térmico con un estado de otro sistema. No se hace hipótesis alguna sobre la continuidad de la isoterma, aunque los experimentos realizados con sistemas sencillos indican normalmente que por lo menos una porción de cada isoterma es una curva continua.

Análogamente, respecto al sistema *B*, encontraremos un conjunto de estados $Y'_1, X'_1; Y'_2, X'_2$; etc., todos los cuales se hallan en equilibrio térmico con un estado (Y_1, X_1) del sistema *A* y, por tanto, en equilibrio térmico entre sí. Estos estados se representan en el diagrama $Y'X'$ de la Figura 1.3 y se sitúan sobre la isoterma I' . De acuerdo con el principio cero se deduce que todos los estados sobre la isoterma *I* del sistema *A* se hallan en equilibrio térmico con todos los estados sobre la isoterma I' del sistema *B*. A las curvas *I* e I' las denominaremos *isotermas correspondientes* de ambos sistemas.

Si las experiencias descritas anteriormente se repiten con diferentes condiciones iniciales, puede encontrarse otro conjunto de estados del sistema *A* situados sobre la curva *II*, cada uno de los cuales se halla en equilibrio térmico con cada estado del sistema *B* situado sobre la curva II' . De este modo puede encontrarse una familia de isotermas *I, II, III*, etc., del sistema *A* y una familia correspondiente I', II', III' , etc., del sistema *B*. Además, por aplicaciones reiteradas del principio cero, pueden obtenerse isotermas correspondientes de otros sistemas *C, D*, etc. Todos los estados de las isotermas correspondientes de todos los sistemas tienen algo en común: a saber, que están en equilibrio térmico entre sí. Puede decirse que los sistemas, en estos estados, poseen una propiedad que asegura que se encuentran en equilibrio térmico entre sí. Denominamos *temperatura* a esta propiedad. *La temperatura de un sistema es una propiedad que determina si un sistema se halla o no en equilibrio térmico con otros sistemas.*

Se puede llegar al concepto de temperatura de una forma más concreta. Cuando un sistema *A* con coordenadas Y, X se separa de un sistema *C* con coordenadas Y'', X'' , el acceso al equilibrio térmico viene indicado por

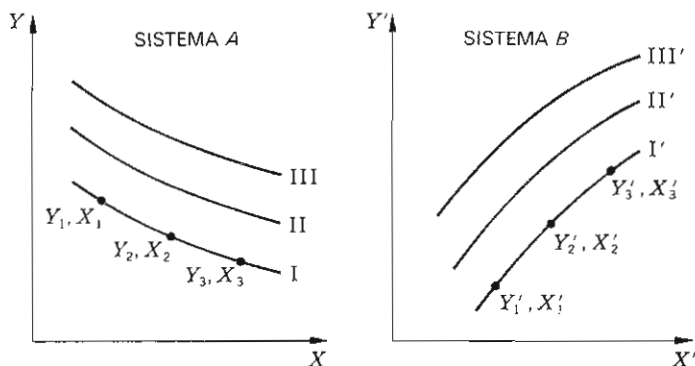


Figura 1.3. Isotermas de dos sistemas diferentes.

cambios en las cuatro coordenadas. El estado final de equilibrio térmico se designa por medio de una relación entre estas coordenadas, la cual puede escribirse en la forma funcional general

$$f_{AC}(Y, X; Y'', X'') = 0. \quad (1-1)$$

Por ejemplo, si A fuera un gas con coordenadas P (presión) y V (volumen) que siguiese la ley de Boyle, y C un gas similar con coordenadas P'' y V'' , la Ecuación (1-1) sería

$$PV - P''V'' = 0.$$

El equilibrio térmico entre el sistema B , con coordenadas Y' , X' , y el sistema C se designa análogamente mediante la relación

$$f_{BC}(Y', X'; Y'', X'') = 0, \quad (1-2)$$

donde f_{BC} puede ser muy distinta de f_{AC} , pero suponiendo que también es una función sin singularidades.

Supongamos que se despeja Y'' en las Ecuaciones (1-1) y (1-2); entonces

$$Y'' = g_{AC}(Y, X, X''),$$

$$Y'' = g_{BC}(Y', X', X''),$$

$$\text{o sea,} \quad g_{AC}(Y, X, X'') = g_{BC}(Y', X', X''). \quad (1-3)$$

Ahora bien, de acuerdo con el principio cero, el equilibrio térmico entre A y C y entre B y C implica equilibrio térmico entre A y B , que se indica mediante una relación entre *las coordenadas de los sistemas A y B únicamente*; así,

$$f_{AB}(Y, X; Y', X') = 0. \quad (1-4)$$

Dado que la Ecuación (1-3) expresa también las dos mismas situaciones de equilibrio, debe coincidir con la Ecuación (1-4); esto es, ha de reducirse a una relación entre Y , X ; Y' , X' únicamente. Por tanto, la coordenada X'' de la Ecuación (1-3) debe desaparecer, y la ecuación se reducirá a

$$h_A(Y, X) = h_B(Y', X').$$

Aplicando una segunda vez el mismo argumento con los sistemas A y C en equilibrio con B , se obtiene finalmente, cuando los tres sistemas se hallan en equilibrio térmico,

$$h_A(Y, X) = h_B(Y', X') = h_C(Y'', X''). \quad (1-5)$$

En otras palabras, *existe una función de cada conjunto de coordenadas, y estas funciones son todas iguales cuando los sistemas se hallan en equilibrio térmico entre sí.* El valor común t de estas funciones es la *temperatura empírica* común a todos los sistemas.

$$t = h_A(Y, X) = h_B(Y', X') = h_C(Y'', X''). \quad (1-6)$$

La relación $t = h_A(Y, X)$ es simplemente la *ecuación de una isoterma del sistema A*, tal como la curva I de la Figura 1.3. Si se da a t un valor numérico distinto, se obtiene una curva distinta, tal como la II en la Figura 1.3.

La temperatura de todos los sistemas en equilibrio térmico puede representarse mediante un número. El establecimiento de una escala de temperaturas consiste simplemente en la adopción de un conjunto de reglas para asignar un número a un conjunto de isotermas correspondientes y un número distinto a un conjunto diferente de isotermas correspondientes.

1.7. MEDIDA DE LA TEMPERATURA

Para fijar una escala de temperaturas empíricas, seleccionamos como patrón un cierto sistema con coordenadas Y y X , al cual denominaremos *termómetro*, y adoptamos un conjunto de reglas para asignar un valor numérico a la temperatura asociada a cada una de sus isotermas. A la temperatura de cualquier otro sistema en equilibrio térmico con el termómetro le asignamos el mismo número. El procedimiento más sencillo consiste en seleccionar una trayectoria conveniente en el plano YX , tal como la indicada en la Figura 1.4 por la línea de trazos $Y = Y_1$ que corta a las isotermas en puntos cada uno de los cuales tiene la misma coordenada Y , pero diferente coordenada X . La

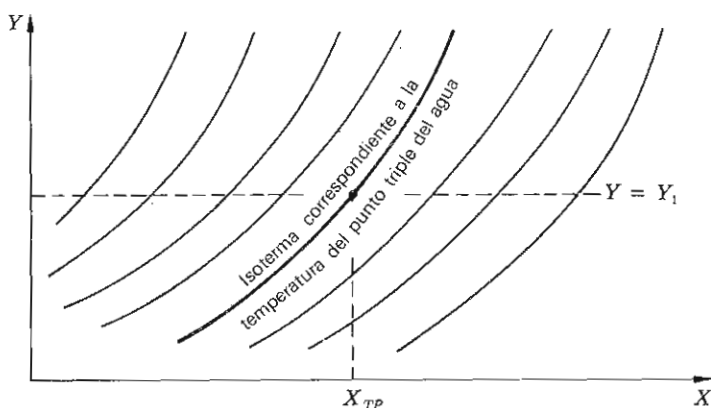


Figura 1.4. El establecimiento de una escala de temperaturas supone la asignación de valores numéricos a las isotermas de un sistema patrón elegido arbitrariamente o termómetro.

temperatura asociada a cada isoterma se toma de modo que sea una función cómoda de la X en el punto de intersección. La coordenada X se denomina *propiedad termométrica*, y la forma de la *función termométrica* $\theta(X)$ determina la escala de temperatura. Existen seis tipos importantes de termómetros, cada uno de los cuales tiene su propia propiedad termométrica, como se indica en la Tabla 1.1

Tabla 1.1. Termómetros y propiedades termométricas

Termómetro	Propiedad termométrica	Símbolo
Gas (volumen constante)	Presión	P
Resistencia eléctrica (tensión constante)	Resistencia eléctrica	R'
Termopar (tensión constante)	Fem térmica	\mathcal{E}
Vapor de helio (saturado)	Presión	P
Sal paramagnética	Susceptibilidad magnética	χ
Radiación del cuerpo negro	Emitancia radiante	$\mathcal{E}_{B, \lambda}$

Sea X una cualquiera de las propiedades termométricas relacionadas en la Tabla 1.1 y decidamos, *arbitrariamente*, definir la escala de temperatura de forma que la temperatura θ sea directamente proporcional a X . De este modo, la temperatura común al termómetro y a todos los sistemas en equilibrio térmico con él viene dada por

$$\theta(X) = aX \quad (Y \text{ const.}) \quad (1-7)$$

Debe observarse que cuando esta relación arbitraria se aplica a diferentes tipos de termómetros se obtienen, comúnmente, *diferentes* escalas de temperatura e incluso cuando se aplica a diferentes sistemas del mismo tipo. Finalmente debe seleccionarse, ya sea arbitrariamente o de forma razonada, un tipo de termómetro y un sistema particular (o tipo de sistema) para ser utilizado como dispositivo termométrico patrón. Pero independientemente del patrón escogido, hay que fijar el valor de a en la Ecuación (1-7); únicamente entonces se tiene una relación numérica entre la temperatura $\theta(X)$ y la propiedad termométrica X .

La Ecuación (1-7) se aplica generalmente a un termómetro puesto en contacto con un sistema del cual debe medirse su temperatura $\theta(X)$. Por tanto, se aplica cuando el termómetro se pone en contacto con un sistema patrón, seleccionado arbitrariamente, en un *estado fácilmente reproducible*; tal estado de un *sistema patrón seleccionado arbitrariamente* se denomina punto fijo. Desde 1954 está en uso un único punto fijo patrón, el *punto triple del agua*, el estado del agua pura en el que coexisten en el equilibrio una mezcla de hielo, líquido y vapor. Arbitrariamente asignamos a la temperatura de este

estado el valor 273.16 Kelvin, abreviadamente 273.16 K. Entonces la Ecuación (1-7) se escribe

$$a = \frac{273.16 \text{ K}}{X_{PT}}, \quad (1-8)$$

en la que el subíndice PT identifica explícitamente el valor X_{PT} de la propiedad con la temperatura del punto triple. De acuerdo con (1-8), la ecuación general (1-7) puede escribirse

$$\theta(X) = 273.16 \text{ K} \frac{X}{X_{PT}} \quad (Y \text{ const.}), \quad (1-9)$$

La temperatura del punto triple del agua es el *punto fijo patrón* en termometría. Para obtener el punto triple se destila agua muy pura, y sustancialmente de idéntica composición isotópica a la del agua de mar, en un recipiente representado esquemáticamente en la Figura 1.5. El recipiente se cierra cuando se ha eliminado todo el aire. Con ayuda de una mezcla frigorífica colocada en el hueco interior se forma alrededor del mismo una capa de hielo. Cuando la mezcla frigorífica se sustituye por un depósito termométrico, se funde en sus proximidades una fina capa de hielo. Mientras coexistan en equilibrio las fases sólida, líquida y vapor, el sistema se encuentra en el punto triple.

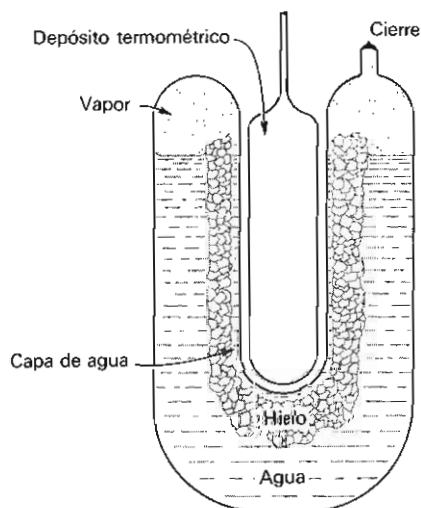


Figura 1.5. Celdilla para la obtención del punto triple.

1.8. COMPARACION DE TERMOMETROS

Aplicando los principios descritos en los apartados anteriores a los tres primeros termómetros relacionados en la Tabla 1.1 tenemos tres métodos diferentes de medir temperaturas. Así, para un gas a volumen constante,

$$\theta(P) = 273.16 \text{ K} \frac{P}{P_{PT}} \quad (V \text{ const.});$$

para una resistencia eléctrica,

$$\theta(R') = 273.16 \text{ K} \frac{R'}{R_{PT}};$$

y para un termopar

$$\theta(\mathcal{E}) = 273.16 \text{ K} \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_{PT}}.$$

Imaginemos ahora una serie de pruebas en las cuales se mide simultáneamente la temperatura de un sistema dado con cada uno de los tres termómetros. El resultado de tal comparación se indica en la Tabla 1.2. Las iniciales PEN representan el *punto de ebullición normal*, que es la temperatura a la cual hierve un líquido a la presión atmosférica; las letras PFN representan el *punto de fusión normal*, las PSN el *punto de sublimación* y

Tabla 1.2. Comparación de termómetros

Punto fijo	Termopar, cobre-constantán		Termómetro de resistencia de platino		Termómetro de H ₂ a volumen constante		Termómetro de H ₂ a volumen constante	
	\mathcal{E} , mV	$\theta(\mathcal{E})$	R' , ohms	$\theta(R')$	P , kPa*	$\theta(P)$	P , kPa*	$\theta(P)$
N ₂ (PEN)	0.73	32.0	1.96	54.5	184	73	29	79
O ₂ (PEN)	0.95	41.5	2.50	69.5	216	86	33	90
CO ₂ (PSN)	3.52	154	6.65	185	486	193	73	196
H ₂ O (PT)	$\mathcal{E}_{PT} = 6.26$	273	$R'_{PT} = 9.83$	273	$P_{PT} = 689$	273	$P_{PT} = 101$	273
H ₂ O (PEN)	10.05	440	13.65	380	942	374	139	374
Sn (PFN)	17.50	762	18.56	516	1287	510	187	505

* 1 Pa = 1 N/m², 1 atm = 101.3 kPa.

las PT el *punto triple*. Los valores numéricos no pretenden ser exactos, y en lugar de 273.16 se ha escrito 273. Si se comparan las columnas θ puede verse que en cualquier punto fijo, excepto en el punto triple del agua, los termómetros discrepan. Incluso los dos termómetros de hidrógeno difieren ligeramente, pero la variación entre termómetros de gas puede reducirse mucho utilizando bajas presiones, por lo que para definir la escala de temperaturas empíricas se ha seleccionado como termómetro patrón un termómetro de gas.

1.9. TERMOMETRO DE GAS

En la Figura 1.6 se muestra un esquema de un termómetro de gas de volumen constante. Los materiales, construcción y dimensiones difieren en los diferentes laboratorios e instituciones internacionales que los utilizan y dependen de la naturaleza del gas y del intervalo de temperaturas en el que se va a usar el termómetro. El gas está contenido en el depósito *B* (ordinariamente de platino o una aleación del mismo), que comunica con la

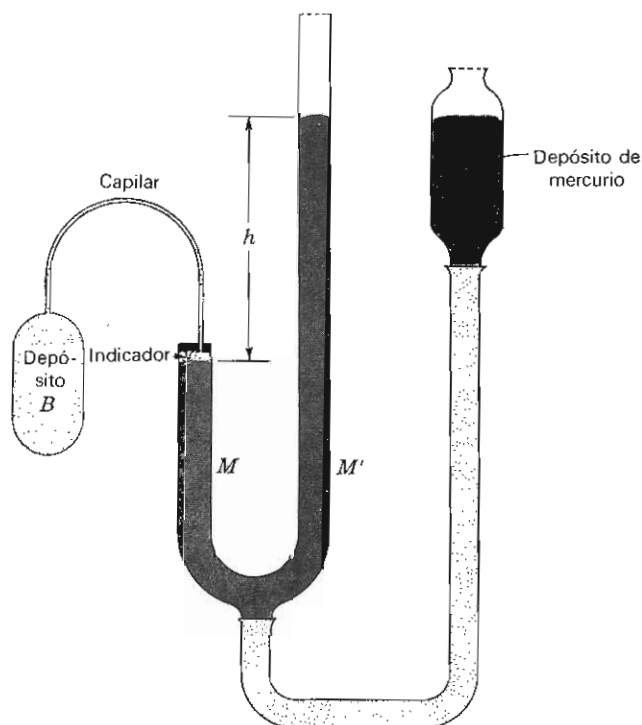


Figura 1.6. Termómetro de gas de volumen constante (simplificado). El depósito de mercurio se eleva o desciende de forma que el menisco de la izquierda siempre está en contacto con el indicador. La presión en el depósito es igual a h más la presión atmosférica (en mm de Hg)

$$pgh + p_{at.}$$

columna de mercurio M a través de un capilar. El volumen de gas se mantiene constante ajustando la altura de la columna de mercurio M hasta que el nivel del mercurio alcance el extremo de un indicador situado en el espacio por encima de M , denominado *espacio muerto* o volumen *perjudicial*. La columna de mercurio M se ajusta subiendo o bajando el depósito. La diferencia h de altura entre las dos columnas de mercurio M y M' se mide cuando el depósito está rodeado por el sistema cuya temperatura va a medirse, y cuando se halla rodeado de agua en el punto triple.

Los distintos valores de la presión deben corregirse teniendo en cuenta las siguientes fuentes de error:

1. El gas en el espacio muerto (y en cualquier otro volumen perjudicial) está a temperatura distinta a la del depósito.
2. En el capilar que une el depósito con el manómetro el gas tiene un gradiente de temperatura; es decir, no se encuentra a temperatura uniforme.
3. Depósito, capilares y volúmenes perjudiciales experimentan cambios de volumen a temperatura y presión constantes.
4. Si el diámetro del capilar es comparable al recorrido libre medio de las moléculas del gas, existe un gradiente de presión en el capilar (efecto Knudsen).
5. Algo de gas se adsorbe por las paredes del depósito y del capilar; cuanto más baja es la temperatura mayor es la adsorción.
6. La temperatura y compresibilidad del mercurio producen efectos en el manómetro.

Recientemente se ha perfeccionado el diseño de termómetros de gas. Dos de estos perfeccionamientos se muestran esquemáticamente en la Figura 1.7.

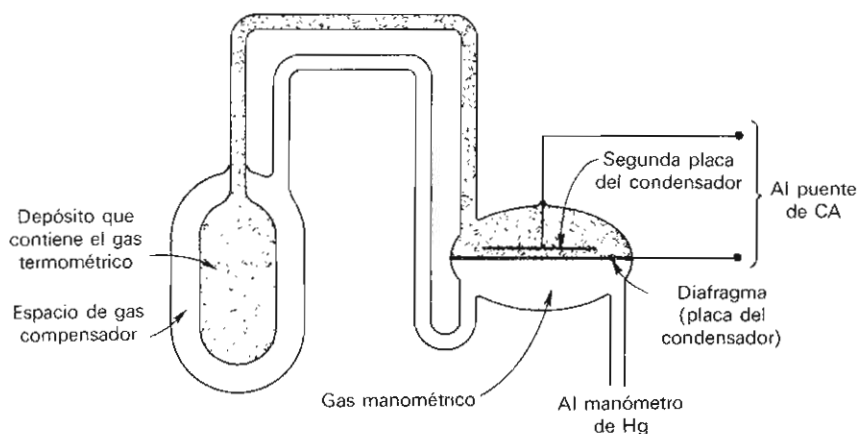


Figura 1.7. Esquema de dos perfeccionamientos introducidos en el termómetro de gas utilizado en el National Bureau of Standards de U.S.A.

En lugar de que el gas termométrico del depósito comunique directamente con el mercurio del manómetro, hay dos volúmenes separados de gas: el gas termométrico, que ejerce una presión sobre una de las caras de un diafragma, y un gas manométrico al otro lado del diafragma en contacto con el manómetro. El diafragma es una de las placas de un condensador, próxima a la otra placa fija. Una diferencia de presión entre ambas caras del diafragma produce un ligero movimiento del mismo, ocasionando una variación de la capacidad que se observa con la ayuda de un puente de corriente alterna. A la presión atmosférica normal puede detectarse una diferencia de presión de la millonésima parte. Cuando el diafragma no indica desviación, la presión del gas manométrico es igual a la del gas termométrico, y la lectura del manómetro da la presión de gas en el depósito.

Otra mejora descrita en la Figura 1.7 es la existencia de un espacio de gas compensador rodeando el depósito. Este espacio está ocupado por el gas manométrico. En el instante de llevar a cabo una lectura manométrica no existe fuerza neta que tienda a alterar las dimensiones del depósito y, por tanto, no es necesario hacer corrección alguna por la variación del volumen del depósito con la presión.

Los perfeccionamientos más importantes se han realizado en el manómetro de mercurio. El menisco de mercurio en cada tubo se ha hecho muy plano ensanchando los tubos, ya que el espacio muerto no depende de esta anchura como sucedía en el antiguo instrumento representado en la Figura 1.6. Se obtiene la posición de un menisco de mercurio utilizándolo como placa de un condensador, cuya otra placa está fija en las proximidades de aquélla, y midiendo la capacidad con un puente de corriente alterna. Para medir la diferencia de altura entre ambas columnas de mercurio se utilizan catetómetros. Así pueden medirse presiones con una exactitud de diez milésimas de milímetro de mercurio o de centésimas de pascal*.

1.10. TEMPERATURA DEL GAS IDEAL

Supongamos que se introduce una cierta cantidad de gas en el depósito de un termómetro de gas de volumen constante de modo que la presión P_{PT} , cuando el depósito está rodeado de agua en las condiciones de su punto triple, es igual a 120 kPa. Supongamos que, manteniendo constante el volumen V , llevamos a cabo las siguientes experiencias:

1. Rodeamos el depósito con vapor de agua saturado a la presión atmosférica normal, determinamos la presión P_s del gas y calculamos

$$\theta(P_s) = 273.16 \text{ K} \frac{P_s}{120}.$$

* 1 Pa = 1 N/m² = 10 din/cm².

18 CONCEPTOS BASICOS

2. Eliminamos algo de gas de modo que P_{PT} tenga un valor menor; por ejemplo, 60 kPa. Determinamos el nuevo valor de P_s y calculamos el correspondiente valor

$$\theta(P_s) = 273.16 \text{ K} \frac{P_s}{60}.$$

3. Seguimos reduciendo la cantidad de gas en el depósito de modo que P_{PT} y P_s tengan cada vez valores más pequeños, alcanzando P_{PT} valores de 40 kPa, 20 kPa, etc. Para cada valor del P_{PT} calculamos el correspondiente de $\theta(P_s)$.
4. Representamos $\theta(P_s)$ en función de P_{PT} y extrapolamos la curva resultante hacia el valor $P_{PT}=0$. Leemos en el gráfico

$$\lim_{P_{PT} \rightarrow 0} \theta(P_s).$$

En la Figura 1.8 se representan los resultados de una serie de experiencias realizadas con tres gases distintos con el objeto de medir $\theta(P)$ no solamente

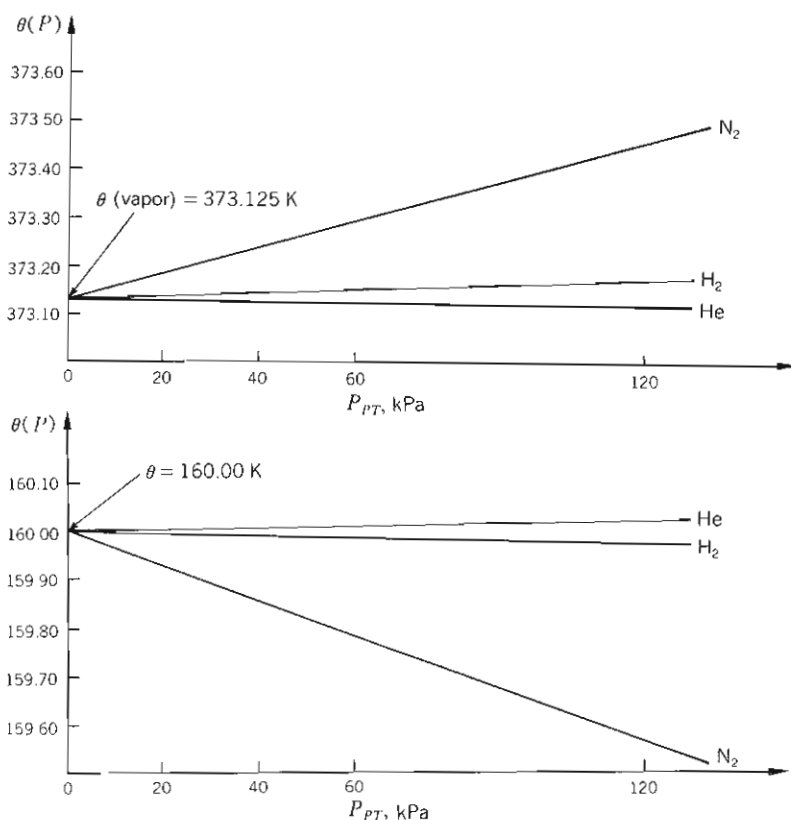


Figura 1.8. Indicaciones de un termómetro de gas de volumen constante para la temperatura del vapor de agua saturado y para el que es objeto de la prueba, utilizando gases a diferentes valores de P_{PT} .

para la temperatura del vapor del agua saturado, sino también para otra temperatura. El gráfico muestra que, aunque las indicaciones de un termómetro de gas de volumen constante dependen de la naturaleza del gas para valores ordinarios de P_{PT} , todos los gases señalan la misma temperatura al disminuir P_{PT} y tender hacia cero.

Por consiguiente, definimos la temperatura θ del gas ideal mediante la ecuación

$$\theta = 273.16 \text{ K} \lim_{P_{PT} \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_{PT}} \right) \quad (V \text{ const.}) \quad (1-10)$$

Aunque la escala de temperaturas del gas ideal es independiente de las propiedades de cualquier gas particular, depende, sin embargo, de las propiedades de los gases en general. El helio es el gas más útil para termometría por dos razones. A altas temperaturas el helio no se difunde a través del platino, mientras que el hidrógeno sí lo hace. Además el helio se licúa a una temperatura inferior a la de cualquier otro gas y, en consecuencia, un termómetro de helio puede utilizarse para medir temperaturas más bajas de las que sería posible medir con cualquier otro termómetro de gas.

La menor temperatura del gas ideal que puede medirse con un termómetro de gas es de 0.5 K aproximadamente, siempre que se utilice ^3He a baja presión. La temperatura $\theta=0$ queda por ahora sin definir. En el Capítulo 7 se definirá la escala Kelvin de temperatura, que es independiente de las propiedades de cualquier sustancia particular. Se demostrará que, en el intervalo de temperatura en el que puede utilizarse un termómetro de gas, la escala de gas ideal y la escala Kelvin son idénticas. Anticipándonos a este resultado, escribimos K después de una temperatura de gas ideal. En el Capítulo 7 también se explicará cómo se define el cero absoluto de temperatura en la escala Kelvin. Hasta entonces, la frase «cero absoluto» carecerá de significado. Debe señalarse que la afirmación, que se encuentra en muchos textos de física elemental, de que a la temperatura $T=0$ cesa toda actividad molecular es totalmente errónea. En primer lugar, tal afirmación implica una hipótesis que relacione el concepto puramente macroscópico de temperatura y el concepto microscópico de movimiento molecular. Si deseamos que nuestra teoría sea general debemos evitar, precisamente, este tipo de hipótesis. En segundo lugar, cuando en mecánica estadística se hace necesario relacionar la temperatura con la actividad molecular, se encuentra que debe modificarse la mecánica estadística clásica con ayuda de la mecánica cuántica y que, cuando se realiza esta modificación, las moléculas de una sustancia en el cero absoluto tienen una cantidad finita de energía cinética, denominada *energía en el punto cero*.

1.11. ESCALA DE TEMPERATURA CELSIUS

La escala de temperatura Celsius utiliza un grado de idéntica magnitud que el de la escala de gas ideal, pero su punto cero está desplazado, de modo que la

temperatura Celsius del punto triple del agua es 0.01 grados Celsius, abreviadamente 0.01 °C. Así, si t representa la temperatura Celsius,

$$t(^{\circ}\text{C}) = \theta(\text{K}) - 273.15. \quad (1-11)$$

De acuerdo con esto, la temperatura Celsius t_s a la que condensa el vapor de agua a la presión atmosférica normal es

$$t_s = \theta_s - 273.15,$$

y leyendo el valor θ en la Figura 1.8,

$$\begin{aligned} t_s &= 373.125 - 273.15 \\ &= 99.975^{\circ}\text{C}. \end{aligned}$$

Mediciones análogas para el punto de congelación (la temperatura a la cual el hielo y el agua líquida saturada con aire a la presión atmosférica normal están en equilibrio) indican que en la escala Celsius esta temperatura es de 0.00 °C. Debe hacerse notar, sin embargo, que estas dos temperaturas están sujetas a incertidumbres experimentales como consecuencia de la extrapolación, tal como se indica en la Figura 1.8. La única temperatura Celsius que se fija *por definición* es la del punto triple.

1.12. TERMOMETRIA DE RESISTENCIA ELECTRICA

Cuando el termómetro de resistencia es un hilo largo y delgado, se enrolla alrededor de un ligero bastidor construido de forma que se eviten las tensiones excesivas cuando el hilo se contrae por enfriamiento. En casos especiales el hilo puede enrollarse o embutirse en el material cuya temperatura se va a medir. En la zona de bajas temperaturas los termómetros de resistencia constan a menudo de pequeñas resistencias a base de carbón o de un cristal de germanio «dopado» con arsénico y cerrado en una cápsula llena de helio líquido. Estos termómetros pueden adherirse a la superficie de la sustancia cuya temperatura se va a medir o colocarse en una cavidad taladrada para tal fin.

Se acostumbra medir la resistencia manteniendo en el termómetro una corriente constante conocida y midiendo la diferencia de potencial entre sus extremos mediante un potenciómetro muy sensible. En la Figura 1.9 se muestra un circuito típico. La corriente se mantiene constante ajustando un reóstato de modo que la diferencia de potencial entre los extremos de una resistencia patrón en serie con el termómetro se mantenga constante, como se observa con un potenciómetro monitor.

Para trabajos muy precisos en el intervalo de -253 a 1200°C puede utilizarse el termómetro de resistencia de platino. El calibrado del instrumen-

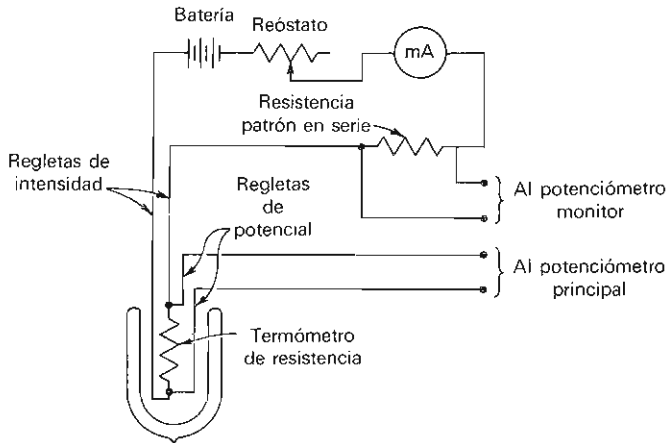


Figura 1.9. Circuito para medir la resistencia de un termómetro de resistencia a través del cual se mantiene una corriente constante.

to implica la medida de R'_{Pt} a varias temperaturas y la representación de los resultados mediante una fórmula empírica. En un intervalo limitado se utiliza, a menudo, la siguiente ecuación cuadrática:

$$R'_{Pt} = R_0(1 + At + Bt^2),$$

de donde R'_0 es la resistencia del hilo de platino cuando está rodeado de agua en las condiciones del punto triple, A y B son constantes y t es la temperatura Celsius empírica.

1.13. TERMOPAR

En la Figura 1.10 se indica el empleo correcto de un termopar. La fuerza electromotriz térmica (fem) se mide con un potenciómetro, el cual, por lo

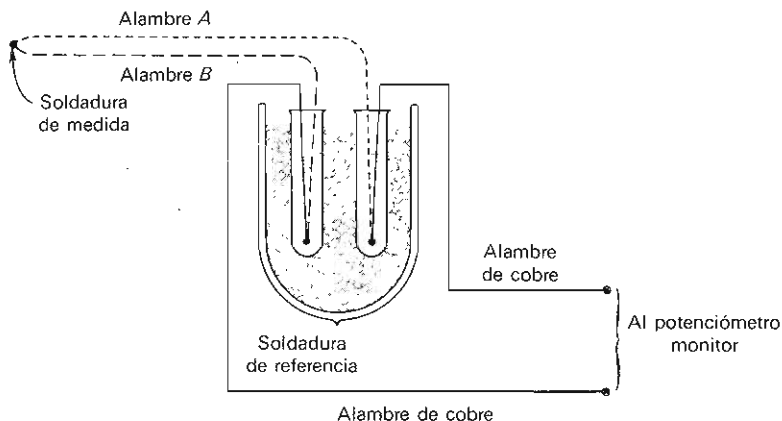


Figura 1.10. Termopar con los metales A y B con una soldadura de referencia compuesta de dos conexiones con hilo de cobre conectadas a un potenciómetro.

regular, debe colocarse a cierta distancia del sistema cuya temperatura se va a medir. La soldadura de referencia, por tanto, está próxima a la soldadura de medida y está formada por dos conexiones con hilo de cobre, mantenidas a la temperatura del hielo fundente. Este dispositivo permite el uso de hilos de cobre para la conexión al potenciómetro. Los bornes de unión del potenciómetro son comúnmente de latón y, por tanto, en el potenciómetro hay dos termopares cobre-latón. Si los dos bornes de unión se hallan a la misma temperatura, estos dos termopares cobre-latón no introducen errores.

Un termopar se calibra midiendo la fem térmica a varias temperaturas, manteniendo la soldadura de referencia a 0°C. En la mayor parte de termopares los resultados de tales medidas pueden representarse por medio de una ecuación cúbica como la que sigue:

$$\mathcal{E} = a + bt + ct^2 + dt^3,$$

en donde \mathcal{E} es la fem térmica y las constantes a , b , c y d son diferentes para cada termopar. Dentro de un intervalo limitado de temperatura a menudo es suficiente una ecuación cuadrática. El intervalo de un termopar depende de los materiales de que se compone. Un termopar de platino - 10 por 100 de platino/rodio tiene un intervalo de 0 a 1600°C. La ventaja de un termopar es que alcanza muy rápidamente el equilibrio térmico con el sistema cuya temperatura debe medirse, debido a que su masa es pequeña. Por esto se adapta fácilmente a los cambios de temperatura, pero no es tan preciso como un termómetro de resistencia de platino.

1.14. ESCALA PRACTICA INTERNACIONAL DE TEMPERATURA (1968) (IPTS-68)

La utilización del termómetro de gas ideal para calibrados rutinarios o para la medida de la temperatura termodinámica no es práctica. En el XVII Congreso de Pesas y Medidas de 1927 se adoptó una escala práctica internacional de temperaturas con el fin de conseguir un calibrado fácil y rápido de instrumentación científica e industrial. Esta escala se revisó en 1948 y fue perfeccionada en 1960.

La Escala Práctica Internacional de Temperatura (1968) (IPTS-68) fue perfeccionada en 1975, se compone de una serie de puntos fijos medidos con un termómetro de gas de volumen constante y una colección de procedimientos para la interpolación entre los puntos fijos. Aunque la Escala Práctica Internacional no trata de suplir a las escalas de gas ideal o Celsius, está pensada como una muy buena aproximación a las mismas; las diferencias entre las escalas se mantienen dentro de los límites de precisión de las mediciones admitidos en 1975.

La medición exacta de la temperatura con un termómetro de gas requiere meses de laborioso trabajo de laboratorio y de cálculo y cuando se ha realizado constituye un acontecimiento internacional. Los resultados se

Tabla 1.3. Temperaturas de los puntos fijos según IPTS-68*

Puntos fijos**		T, K	t, °C
Patrón	Punto triple del agua	273.16	0.01
Puntos fijos básicos	PT del hidrógeno (equilibrio)	13.81	-259.34
	PE del hidrógeno (equilibrio) a 33 330.6 Pa	17.042	-256.108
	PEN del hidrógeno (equilibrio)	20.28	-252.87
	PEN del neón	27.102	-246.048
	PT del oxígeno	54.361	-218.789
	PT del argón	83.798	-189.352
	PEN del oxígeno	90.188	-182.962
	PEN del agua***	373.125	99.975
	PFN del estaño	505.074	231.924
	PFN del cinc***	692.664	419.514
	PFN de la plata	1235.08	961.93
	PFN del oro	1337.58	1064.43
Puntos de referencia secundarios	PT del hidrógeno normal	13.965	-259.194
	PEN del hidrógeno normal	20.397	-252.753
	PT del neón	24.561	-248.589
	PT del nitrógeno	63.146	-210.004
	PEN del nitrógeno	77.344	-195.806
	PEN del argón	87.294	-185.856
	PSN del dióxido de carbono	194.674	-78.476
	PFN del mercurio	234.314	-38.836
	Equilibrio del hielo y del agua-aire (sat)	273.15	0
	PT del fenoxibenceno	300.02	26.87
	PT ácido benzoico	395.52	122.37
	PFN del indio	429.784	156.634
	PFN del bismuto	544.592	271.442
	PFN del cadmio	594.258	321.108
	PFN del plomo	600.652	327.502
	PEN del mercurio	629.81	356.66
	PEN del azufre	717.824	444.674
	PFN del antimonio	903.905	630.755
	PFN del aluminio	933.61	660.46
	PFN del cobre	1358.03	1084.88
	PFN del níquel	1728	1455
	PFN del cobalto	1768	1495
	PFN del paladio	1827	1554
	PFN del platino	2042	1769
	PFN del rodio	2236	1963
	PFN del iridio	2720	2447
	PFN del niobio	2750	2477
	PFN del molibdeno	2896	2623
	PFN del wolframio	3695	3422

* *Metrología*, 12:7 (1976).

** Los puntos de ebullición normal (PEN) y los puntos de fusión normal (PFN) son a la presión de 101 325 Pa (1 atmósfera normal).

*** *Metrología*, 13:177 (1977).

publican en las revistas de física y, finalmente, se catalogan en las tablas de constantes físicas. En la Tabla 1.3 se indican, para un cierto número de materiales, los resultados de la medición de la temperatura del punto de ebullición normal (PEN), punto de fusión normal (PFN) y de algunos estados de equilibrio.

La temperatura límite inferior de la Escala Práctica Internacional de 1968 es 13.81 K, el punto triple del hidrógeno. Por debajo de dicha temperatura no se define la escala. Por encima del punto de fusión del oro (1337.58 K) se utiliza un método óptico conjuntamente con la fórmula de Planck de la radiación. El intervalo entre 13.81 y 1337.58 K se divide en tres partes, como sigue:

1. Desde 13.81 K hasta 273.15 K. Se utiliza un termómetro de resistencia de hilo de platino. La gama de temperaturas se divide en cuatro sub-intervalos, y en cada intervalo se mide la resistencia en las condiciones especificadas por los puntos fijos seleccionados a partir de la Tabla 1.3. Las diferencias entre las resistencias medidas y una función de referencia se ajustan a un polinomio en T o t , que sirve como fórmula para la conversión en temperatura de los valores medidos de R .
2. Desde 273.15 K hasta 903.89 K. Se utiliza el mismo termómetro de resistencia de platino y un polinomio expresando t en función de R . Las constantes del polinomio se determinan a partir de las mediciones de resistencia en las condiciones del punto triple del agua, el punto de ebullición normal del agua y el punto de fusión normal del cinc.
3. Desde 903.89 K hasta 1337.58 K. Un termopar, uno de cuyos hilos es de platino de pureza especificada y el otro es de una aleación del 90 por 100 de platino y 10 por 100 de rodio, tiene una soldadura mantenida a 0°C. La fuerza electromotriz e está representada por la fórmula

$$e = a + bt + ct^2$$

en la que a , b y c se calculan a partir de medidas de e a 903.89 ± 0.1 K, como se determina para un termómetro de resistencia de platino, y en los puntos normales de fusión de la plata y del oro.

PROBLEMAS

1.1. Los sistemas A , B y C son gases con coordenadas P , V ; P' , V' ; P'' , V'' . Cuando A y C están en equilibrio térmico se cumple la relación

$$PV - nbP - P''V'' = 0.$$

Cuando están en equilibrio térmico B y C se cumple

$$P'V' - P''V'' + \frac{nB'P''V''}{V'} = 0.$$

Los símbolos n , b y B' son constantes.

(a) ¿Cuáles son las tres funciones que son iguales entre sí en el equilibrio térmico, siendo cada una de ellas igual a t , donde t es la temperatura empírica?

(b) ¿Cuál es la relación que expresa el equilibrio térmico entre A y B ?

1.2. Los sistemas A y B son sales paramagnéticas con coordenadas \mathcal{H} , M y \mathcal{H}' , M' , respectivamente. El sistema C es un gas con coordenadas P , V . Cuando A y C están en equilibrio térmico se cumple la relación

$$4\pi nRC_C \mathcal{H} - MPV = 0.$$

Cuando están en equilibrio térmico B y C se tiene

$$nR\Theta M' + 4\pi nRC'_C \mathcal{H}' - M'PV = 0,$$

donde n , R , C_C , C'_C y Θ son constantes.

(a) ¿Cuáles son las tres funciones que son iguales entre sí en el equilibrio térmico?

(b) Hacer cada una de estas funciones igual a la temperatura del gas ideal y ver si algunas de estas ecuaciones son ecuaciones de estado como las estudiadas en el Capítulo 2.

1.3. En la tabla adjunta, las cifras de la fila superior representan la presión de un gas en el depósito de un termómetro de gas de volumen constante (hechas las correcciones de espacio muerto, dilación térmica del depósito, etc.) cuando el depósito se halla en las condiciones del punto triple del agua. La fila inferior representa las lecturas correspondientes de la presión cuando el depósito está rodeado de una sustancia a una temperatura constante desconocida. Calcular la temperatura θ del gas ideal de esta sustancia. (Utilizar cinco cifras significativas.)

P_{PT} , mm Hg	1000.0	750.00	500.00	250.00
P , mm Hg	1535.3	1151.6	767.82	383.95

1.4. La resistencia R' de una cierta resistencia de carbón obedece a la ecuación

$$\sqrt{\frac{\log R'}{\theta}} = a + b \log R',$$

en donde $a = -1.16$ y $b = 0.675$.

(a) En un criostato de helio líquido se encuentra que la resistencia es, exactamente, 1000Ω . ¿Cuál es la temperatura?

(b) Dibujar el gráfico log-log de R' en función de θ en el intervalo de resistencias entre 1000 y $30\,000 \Omega$.

1.5. La resistencia de un cristal de germanio «dopado» obedece a la ecuación

$$\log R' = 4.697 - 3.917 \log \theta.$$

(a) En un criostato de helio líquido se mide una resistencia de 218Ω . ¿Cuál es la temperatura?

(b) Dibujar el gráfico log-log de R' en función de θ en el intervalo de resistencias entre 200 y $30\,000 \Omega$.

SISTEMAS TERMODINAMICOS SIMPLES

2.1. EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Supongamos que se han realizado experiencias sobre un sistema termodinámico y que se han determinado las coordenadas necesarias y suficientes para una descripción macroscópica del mismo. Cuando estas coordenadas se modifican por alguna circunstancia, ya sea espontáneamente o en virtud de acciones exteriores, se dice que el sistema experimenta un *cambio de estado**. Decimos que un sistema está aislado cuando no recibe influencia alguna de su entorno. En las aplicaciones prácticas de la termodinámica los sistemas aislados son de escasa importancia. De ordinario debemos ocuparnos de sistemas que reciben algún tipo de influencia de su entorno. En general, el entorno puede ejercer fuerzas sobre el sistema o permitir el contacto entre el sistema y un cuerpo a una temperatura determinada. Cuando se modifica el estado de un sistema, generalmente tienen lugar interacciones entre el sistema y su entorno.

Cuando no existe desequilibrio de fuerzas en el interior de un sistema e igualmente no lo hay entre el sistema y su entorno, se dice que el sistema está en estado de *equilibrio mecánico*. Cuando no se satisfacen estas condiciones, ya sea el sistema solo o el sistema y su entorno experimentarán un cambio de estado, que sólo cesará cuando se haya restablecido el equilibrio mecánico.

* No ha de confundirse esta terminología con la de la física elemental, en donde la expresión «cambio de estado» se utiliza a menudo para designar una transición de sólido a líquido o de líquido a gas, etc. Tal cambio en el lenguaje de la termodinámica se denomina *cambio de fase*.

Si un sistema en equilibrio mecánico no tiende a experimentar un cambio espontáneo de estructura interna, tal como una reacción química, o una transferencia de materia de una parte del sistema a otra, tal como la difusión o la disolución, aunque sea lenta, se dice que se halla en estado de *equilibrio químico*. Un sistema que no está en equilibrio químico experimenta un cambio de estado que, en algunos casos, es extremadamente lento. El cambio cesa cuando se llega al equilibrio químico.

Existe *equilibrio térmico* cuando no hay cambio espontáneo en las coordenadas de un sistema en equilibrio mecánico y químico si se le separa de su entorno mediante una pared diatérmica. En el equilibrio térmico todas las partes de un sistema se encuentran a la misma temperatura, y esta temperatura es igual a la del entorno. Si no se cumplen estas condiciones, tendrá lugar un cambio de estado hasta alcanzar el equilibrio térmico.

Cuando se cumplen las condiciones para los tres tipos de equilibrio, se dice que el sistema se halla en estado de *equilibrio termodinámico*; en estas circunstancias, es evidente que no existirá tendencia alguna al cambio de estado ni del sistema ni del entorno. *Los estados de equilibrio termodinámico pueden describirse en términos de coordenadas macroscópicas sin intervención del tiempo; es decir, en función de coordenadas termodinámicas.* La termodinámica clásica no intenta ocuparse de aquellos problemas en los que intervenga la velocidad del proceso. La investigación de tales problemas concierne a otras ramas de la ciencia, como la teoría cinética de los gases, la hidrodinámica y la cinética química.

Si no se cumplen las condiciones para alguno de los tres tipos de equilibrio que constituyen el equilibrio termodinámico, se dice que el sistema está en un *estado de desequilibrio*. Así, cuando existe una fuerza desequilibrada en el interior de un sistema o entre el sistema y su entorno, pueden producirse los siguientes problemas: aceleración, turbulencia, remolinos, ondas, etc. Mientras tienen lugar tales fenómenos, el sistema pasa por estados de desequilibrio. Si se intenta dar una descripción macroscópica de uno cualquiera de estos estados de desequilibrio, se encuentra que la presión varía de una parte del sistema a otra. No existe una presión única para el sistema de conjunto. Análogamente, en el caso de un sistema a temperatura distinta de la de su entorno, se establece una distribución no uniforme de temperaturas y no existe una temperatura única para todo el sistema. Podemos deducir, por tanto, que *si no se cumplen las condiciones de equilibrio mecánico y térmico, los estados por los cuales pasa el sistema no pueden describirse en función de coordenadas termodinámicas referidas al sistema en conjunto.*

No debe deducirse, sin embargo, que estemos totalmente incapacitados para estudiar tales estados de desequilibrio. Si dividimos el sistema en gran número de pequeños elementos de masa, pueden encontrarse coordenadas termodinámicas que describan macroscópicamente, de forma aproximada, cada uno de ellos. Existen métodos especiales para tratar los sistemas que se encuentran en equilibrio mecánico y térmico, pero no en equilibrio químico. Todos estos métodos especiales serán considerados más adelante. Por ahora trataremos exclusivamente de los sistemas en equilibrio termodinámico.

Imaginemos, para simplificar, una masa constante de gas en un recipiente equipado de forma que puedan medirse con facilidad su presión, temperatura y volumen. Si fijamos el volumen en cierto valor arbitrario y hacemos que la temperatura tome un valor libremente elegido, nos será completamente imposible modificar la presión. Una vez hemos fijado V y θ , el valor de P en el equilibrio queda determinado por la naturaleza. Análogamente, si fijamos arbitrariamente P y θ , queda fijado el valor de V en el equilibrio. Esto es, de las tres coordenadas termodinámicas P , V y θ , sólo hay dos independientes. Esto implica que existe una ecuación de equilibrio que relaciona las coordenadas termodinámicas y que priva de su independencia a una de ellas. Tal ecuación se denomina *ecuación de estado*. Todo sistema termodinámico tiene su propia ecuación de estado, aunque en algunos casos su forma puede ser tan complicada que no sea posible expresarla mediante funciones matemáticas sencillas.

Una ecuación de estado representa las peculiaridades individuales de un sistema en contraste con las de otro y ha de determinarse, por consiguiente, mediante experimentación o por aplicación de una teoría molecular. Una teoría general como la termodinámica, basada en leyes generales de la naturaleza, no es capaz de expresar el comportamiento de una sustancia en tanto que distinto al de otra. Una ecuación de estado no es, por tanto, una consecuencia teórica de la termodinámica, sino que generalmente constituye una adición experimental a ella. Expresa los resultados de experiencias en las que se miden las coordenadas termodinámicas, con la mayor precisión posible, dentro de un intervalo de valores limitado. Por esta razón una ecuación de estado tiene sólo la precisión que tienen los experimentos que condujeron a su formulación y se cumple únicamente dentro del intervalo de valores medidos. Fuera de este intervalo puede tener validez una ecuación de estado distinta.

No existe ecuación de estado para los estados por los cuales pasa un sistema que no está en equilibrio mecánico y térmico, puesto que no es posible describir tales estados en función de coordenadas termodinámicas referidas al sistema en conjunto. Por ejemplo, si un gas contenido en un cilindro se expandiera y comunicara a un pistón un movimiento acelerado, el gas tendría, en cualquier instante, un volumen y una temperatura definidos, pero la presión correspondiente no podría calcularse a partir de una ecuación de estado. La presión no sería una coordenada termodinámica porque no sólo dependería de la velocidad y de la aceleración del pistón, sino que también variaría quizá de un punto a otro.

Entendemos por *sistema hidrostático* cualquier sistema de masa constante que ejerce sobre su entorno una presión hidrostática uniforme, en ausencia de efectos de superficie, gravitatorios, eléctricos y magnéticos. Los sistemas hidrostáticos se dividen en las siguientes categorías:

1. *Sustancia pura* es un componente químico en estado sólido, líquido, gaseoso o mezcla de dos o tres cualesquiera de ellos.
2. *Mezcla homogénea de distintos componentes*, tal como una mezcla de gases

inertes, una mezcla de gases químicamente activos, una mezcla de líquidos o una disolución.

3. *Mezcla heterogénea*, tal como una mezcla de gases distintos en contacto con una mezcla de diferentes líquidos.

La experiencia demuestra que los estados de equilibrio* de un sistema hidrostático pueden definirse mediante tres coordenadas, a saber: la presión P ejercida por el sistema sobre su entorno, el volumen V y la temperatura absoluta θ . La presión se mide en newtons por metro cuadrado (pascal) y el volumen en metros cúbicos; la escala de temperaturas más conveniente es la del gas ideal. En varias aplicaciones de la termodinámica se utilizan otras unidades de presión, tales como kilogramos por centímetro cuadrado, atmósferas y milímetros de mercurio, que se utilizarán ocasionalmente en este libro. No obstante, en ausencia de indicación especial acerca de las unidades, se entenderá que se emplean las unidades del Sistema Internacional (SI).

2.2. DIAGRAMA PV DE UNA SUSTANCIA PURA

Si 1 kg de agua a unos 94°C se introduce en un recipiente de unos 2 metros cúbicos de volumen en el cual se ha hecho el vacío, el agua se evaporará totalmente y el sistema estará en un estado conocido por estado de *vapor no saturado*, siendo la presión del vapor menor que 101.325 Pa^{**} . Este estado está representado por el punto A en el diagrama PV de la Figura 2.1. Si entonces se comprime el vapor lenta e isotérmicamente, la presión aumentará hasta la del punto B , que representará el estado de *vapor saturado*. Continuando la compresión, se producirá condensación, permaneciendo constante la presión (proceso *isobárico*) mientras se mantenga constante la temperatura. El segmento recto BC representa la condensación isobárica e isotérmica del vapor de agua, denominándose esta presión constante *presión de vapor*. En cualquier punto entre B y C , el agua y el vapor están en equilibrio; en el punto C sólo hay agua en estado líquido, o sea, *líquido saturado*. Puesto que para comprimir el agua en estado líquido es necesario un gran aumento de la presión, la línea CD es casi vertical. En cualquier punto de la línea CD se dice que el agua está en *fase líquida*; en cualquier punto de AB , en *fase vapor*, y en cualquier punto de BC existe equilibrio entre las fases líquida y vapor. $ABCD$ es una isoterma típica de una sustancia pura en el diagrama PV .

A otras temperaturas las isotermas son similares, como muestra la Figura 2.1. Puede verse que las líneas que representan el equilibrio entre las fases líquida y vapor, o *líneas de vaporización*, se hacen más cortas al aumentar la temperatura hasta que se alcanza una cierta temperatura —la *temperatura*

* En lo que sigue de este libro la palabra «equilibrio», no adjetivada, se entenderá referida al equilibrio termodinámico.

** $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Nm}^{-2}$, $1 \text{ Nm}^{-2} = 1 \text{ pascal}$.

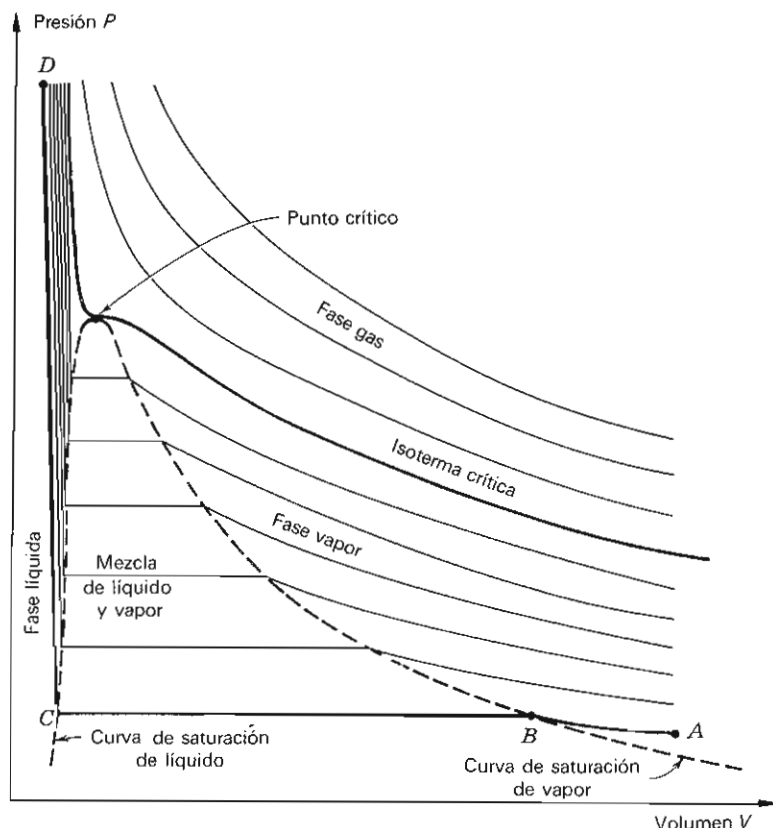


Figura 2.1. Isotermas de una sustancia pura.

crítica— por encima de la cual no hay distinción entre líquido y vapor. Por encima de la temperatura crítica sólo existe *fase gas*. La isoterma correspondiente a la temperatura crítica se denomina *isoterma crítica*, y el punto que representa el límite de las líneas de vaporización se conoce como *punto crítico*. Obsérvese que el punto crítico es un punto de inflexión de la isoterma crítica. La presión y el volumen correspondientes al punto crítico son, respectivamente, la *presión crítica* y el *volumen crítico*. Todos los puntos en los cuales el líquido está saturado se encuentran sobre la *curva de saturación del líquido*, y todos los puntos que representan vapor saturado están sobre la *curva de saturación del vapor*. Ambas curvas de saturación, dibujadas a trazos, se encuentran en el punto crítico. Por encima del punto crítico las isotermas son curvas continuas que, para grandes volúmenes y bajas presiones, se aproximan a las isotermas de un gas ideal.

En el diagrama PV de la Figura 2.1 no se ha representado la región de las bajas temperaturas correspondiente a la fase sólida. La región de estado sólido y la región de equilibrio entre sólido y vapor están indicadas por

isotermas del mismo tipo que las representadas en la Figura 2.1. La parte horizontal de una de estas isotermas representa la transición de sólido saturado a vapor saturado, o sea, la *sublimación*. Obviamente, hay una línea que delimita las regiones líquido-vapor y sólido-vapor. Esta línea está asociada con el *punto triple*. En el caso de 1 kg de agua, al punto triple le corresponde una presión de 611.2 Pa y una temperatura de 0.01 °C, y la línea se extiende desde un volumen de 10^{-3} m^3 (líquido saturado) hasta un volumen de 206 m^3 (vapor saturado).

2.3. DIAGRAMA $P\theta$ DE UNA SUSTANCIA PURA

Si se mide la presión de vapor de un sólido a varias temperaturas hasta alcanzar el punto triple y luego la del líquido hasta el punto crítico, se obtienen los resultados que representados en un diagrama $P\theta$ se indican en la Figura 2.2. Si la sustancia en el punto triple se comprime hasta que no quede vapor y se aumenta la presión de la mezcla resultante de líquido y sólido, habrá que modificar la temperatura para que subsista el equilibrio entre sólido y líquido. La medida de tales presiones y temperaturas da origen a una tercera curva sobre el diagrama $P\theta$, que, partiendo del punto triple, continúa indefinidamente. Los puntos que representan la coexistencia de: (1) sólido y vapor están sobre la *curva de sublimación*; (2) líquido y vapor, sobre la *curva de vaporización*, y (3) líquido y sólido, sobre la *curva de fusión*. En el caso

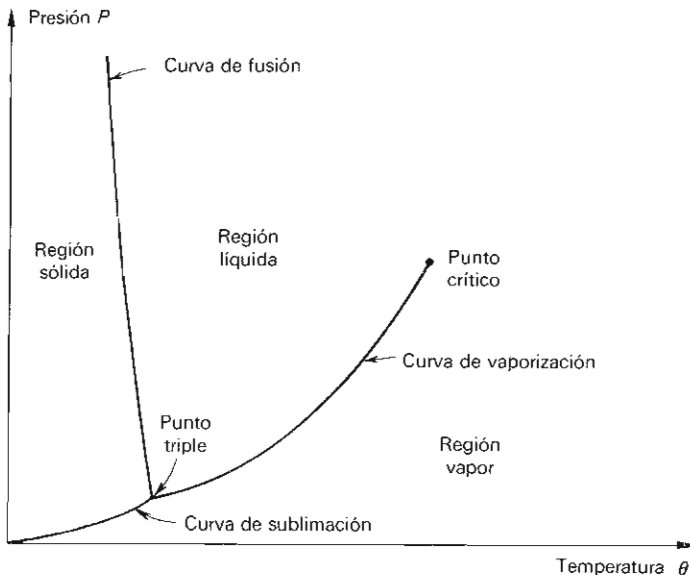


Figura 2.2. Diagrama $P\theta$ para una sustancia tal como el agua.

Tabla 2.1. Datos del punto triple

Sustancia	T, K	P, mm Hg	P, Pa
Helio-4 (punto λ)	2.177	37.77	5035
Hidrógeno (normal)	13.97	52.8	7040
Deuterio (normal)	18.63	128	17 100
Neón	24.56	324	43 200
Oxígeno	54.36	1.14	152
Nitrógeno	63.15	94	12 500
Amoniaco	195.40	45.57	6075
Dióxido de azufre	197.68	1.256	167.5
Dióxido de carbono	216.55	3880	517 000
Agua	273.16	4.58	611

particular del agua, la curva de sublimación se denomina *línea de escarcha*; la de vaporización, *línea de vapor*, y la de fusión, *línea de hielo*.

Las pendientes de las curvas de sublimación y de vaporización son positivas para todas las sustancias. Sin embargo, la pendiente de la curva de fusión puede ser positiva o negativa. La pendiente de la curva de fusión de la mayor parte de sustancias es positiva, pero el agua es una de las excepciones importantes. Cuando deduzcamos en el Capítulo 10 la ecuación de Clapeyron, veremos que toda sustancia, tal como el agua, que se contrae al fundirse tiene una curva de fusión de pendiente negativa, mientras que sucede lo contrario con las sustancias que se dilatan al fundirse.

El punto triple es el punto de intersección de las curvas de sublimación y de vaporización. Debe entenderse que solamente en el diagrama $P\theta$ el punto triple está representado por un punto. En el diagrama PV es una línea. En la Tabla 2.1 se dan datos del punto triple de algunas sustancias de interés.

Al investigar sobre la línea de hielo del agua a presiones muy elevadas, Bridgman y Tammann descubrieron cinco nuevas variedades del hielo, denominadas hielos II, III, V, VI y VIII —designando por hielo I el hielo ordinario—. Se encontraron otras dos variedades inestables, los hielos IV y VIII. Las condiciones de equilibrio entre estas formas de hielo y el líquido originan otros seis puntos triples que, junto al correspondiente a baja presión, se reúnen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Puntos triples del agua

Fases de equilibrio	T, K	P, mm Hg	P, Pa
Hielo I, líquido, vapor	273.16	4.584	611.2
Hielo I, líquido, hielo III	251.15	1.556×10^6	2.075×10^8
Hielo I, hielo II, hielo III	238.45	1.597×10^6	2.129×10^8
Hielo II, hielo III, hielo V	248.85	2.583×10^6	3.443×10^8
Hielo III, líquido, hielo V	256.15	2.598×10^6	3.463×10^8
Hielo V, líquido, hielo VI	273.31	4.694×10^6	6.258×10^8
Hielo VI, líquido, hielo VII	354.75	1.648×10^7	2.197×10^9

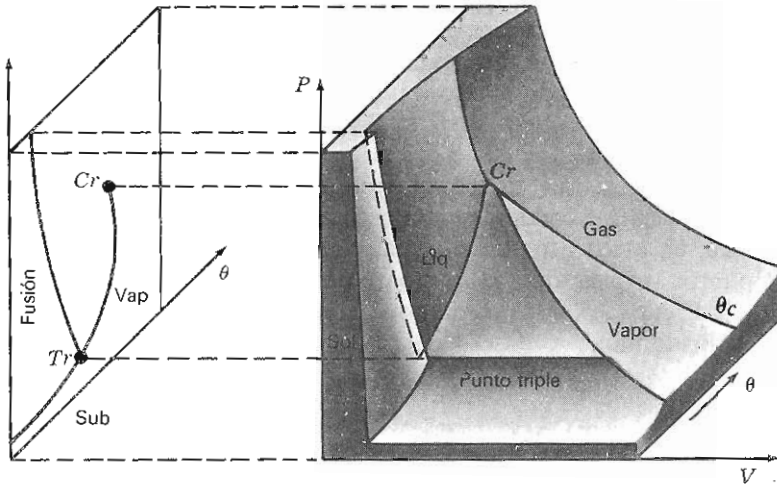


Figura 2.3. Superficie $PV\theta$ para una sustancia que se contrae al fundirse.

2.4. SUPERFICIE $PV\theta$

Toda la información contenida en los diagramas PV y $P\theta$ puede representarse en un diagrama único, llevando las tres coordenadas P , V y θ sobre ejes rectangulares. El resultado se denomina *superficie $PV\theta$* . Las Figuras 2.3 y 2.4 muestran dos de estas superficies: la primera, para una sustancia como el H_2O que se contrae al fundirse, y la segunda, para una sustancia como el CO_2 que se dilata al fundirse. Ambos diagramas no están dibujados a escala, habiendo acortado considerablemente el eje del volumen. Si el lector imagina una superficie $PV\theta$ proyectada sobre el plano PV obtendrá el diagrama PV

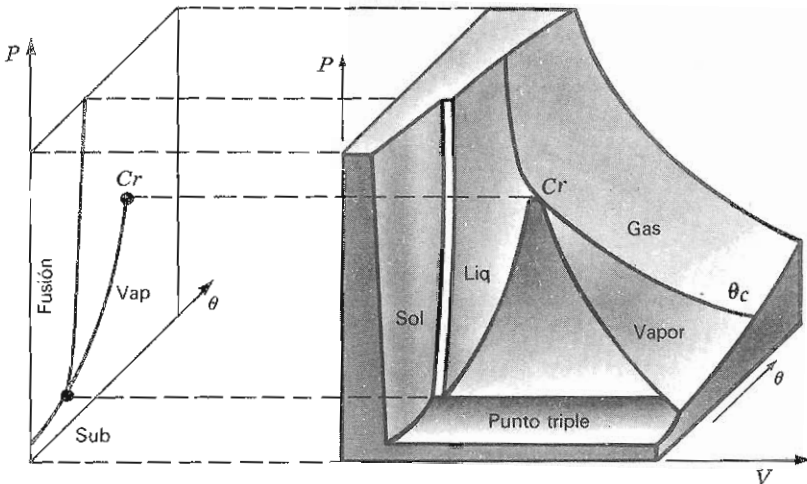


Figura 2.4. Superficie $PV\theta$ para una sustancia que se dilata al fundirse.

usual. Proyectando la superficie sobre el plano $P\theta$, toda la región sólido-vapor se proyecta en la curva de sublimación; toda la región líquido-vapor en la curva de vaporización; la región sólido-líquido se proyecta en la curva de fusión y finalmente la *línea del punto triple* se proyecta en el punto triple. El punto crítico se ha designado por Cr , el punto triple por Tr y la isoterma crítica por θ_c . Una sustancia que carece de superficie libre y cuyo volumen está determinado por el del recipiente se denomina *gas* si su temperatura es superior a la crítica; en otro caso se denomina *vapor*.

Todos los puntos triples del agua aparecen representados sobre la superficie PVt de la Figura 2.5, construida por Verwiebe tomando como base las mediciones de Bridgman.

2.5. ECUACIONES DE ESTADO

Es imposible expresar el comportamiento completo de una sustancia en todo el dominio de valores de P , V , y θ mediante una sola ecuación. Se han

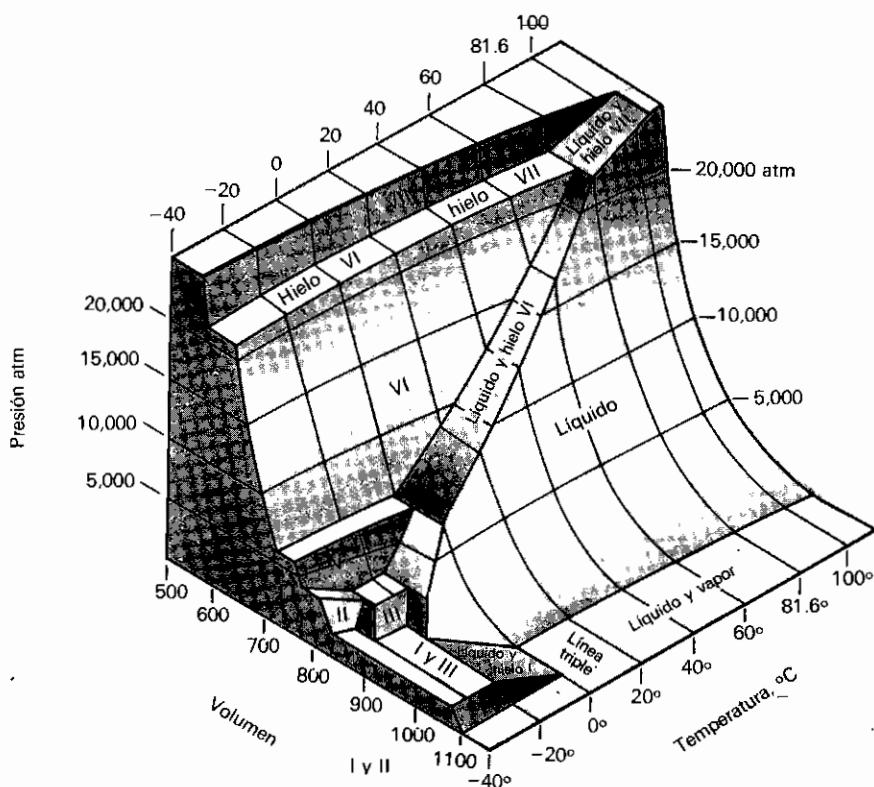


Figura 2.5. Superficie $PV\theta$ para el agua, en la que se indican todos los puntos triples. (Construida por Verwiebe tomando como base las mediciones hechas por Bridgman.)

propuesto más de sesenta ecuaciones de estado para representar solamente las regiones líquido, vapor y líquido-vapor, abarcando desde la ecuación del gas ideal

$$Pv = R\theta, \quad (2-1)$$

que se cumple solamente a bajas presiones en las regiones del vapor y del gas, hasta la ecuación de Beattie-Bridgman:

$$P = \frac{R\theta(1 - \epsilon)}{v^2} (v + B) - \frac{A}{v^2}, \quad (2-2)$$

donde

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{v}\right), \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{v}\right), \quad \epsilon = \frac{c}{v\theta^3},$$

la cual, a causa de sus cinco constantes ajustables, representa con alguna precisión todo el dominio situado por encima del punto triple.

Algunas de estas ecuaciones son abiertamente empíricas, ideadas para representar con la mayor precisión posible los valores medidos de P , V y θ , mientras que otras son teóricas, obtenidas basándose en la teoría cinética de los gases. Una de las ecuaciones de estado teóricas más famosas, basada en hipótesis sobre el comportamiento molecular, es la ecuación de estado de van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\theta. \quad (2-3)$$

Esta ecuación se cumple razonablemente bien en la región del líquido, en la del vapor y en las proximidades y por encima del punto crítico. En todas estas ecuaciones R es una constante denominada *constante universal de los gases*, v es el volumen molar (V/n) y n es el número de moles de gas.

2.6. CAMBIOS DIFERENCIALES DE ESTADO

Si un sistema experimenta un pequeño cambio de estado por el cual pasa de un estado inicial de equilibrio a otro estado de equilibrio muy próximo al primero, las tres coordenadas experimentan, en general, ligeros cambios. Si, por ejemplo, el cambio de V es muy pequeño comparado con V y muy grande en comparación con el espacio ocupado por unas pocas moléculas, dicho cambio de V puede escribirse como un diferencial dV . Si V fuera una magnitud geométrica referida a un volumen *espacial*, entonces dV podría representar una parte arbitrariamente pequeña de aquel espacio. Sin embargo, dado que V es una coordenada macroscópica que denota el volumen de *materia*, para

que dV tenga significado debe ser lo bastante grande para incluir un suficiente número de moléculas que justifique el uso del punto de vista macroscópico.

Análogamente, si la variación de P es muy pequeña en comparación con P y muy grande frente a las fluctuaciones moleculares, también puede representarse por dP . En termodinámica, todo infinitésimo debe satisfacer la condición de representar un cambio en la magnitud que sea pequeño respecto a la magnitud misma y mayor en comparación con el efecto producido por el comportamiento de algunas moléculas. La razón de esto estriba en que las coordenadas termodinámicas, tales como volumen, presión y temperatura, carecen de significado cuando se aplican a pocas moléculas. Esto es otro modo de decir que las coordenadas termodinámicas son coordenadas macroscópicas.

Podemos imaginar la ecuación de estado de forma que una coordenada aparezca en función de las otras dos. Así,

$$V = \text{función de } (\theta, P).$$

Un cambio infinitesimal de un estado equilibrio a otro estado de equilibrio implica cambios dV , $d\theta$ y dP , todos los cuales supondremos que satisfacen la condición establecida en el párrafo anterior. Un teorema fundamental del cálculo de derivadas parciales nos permite escribir

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P d\theta + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta dP,$$

donde cada derivada parcial es, a su vez, función de θ y P . Ambas derivadas parciales tienen un importante significado físico. El lector recordará de la física elemental una magnitud denominada *coeficiente medio de dilatación cúbica*, que se define así:

$$\text{Coeficiente medio de dilatación cúbica} = \frac{\text{variación de volumen por unidad de volumen}}{\text{variación de temperatura}}$$

y está referido a condiciones en las cuales la presión se mantiene constante. Si la variación de temperatura se hace infinitesimal, también lo es la variación de volumen, y tenemos lo que se conoce como coeficiente de dilatación cúbica instantánea, o simplemente *coeficiente de dilatación cúbica*, que se designa por β . Así,

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P. \quad (2-4)$$

En rigor, β es función de θ y P , pero experimentos que describiremos más adelante demuestran que hay muchas sustancias para las cuales β es

totalmente independiente de los cambios de P y sólo varía ligeramente con θ . En consecuencia, en un pequeño intervalo de temperatura β puede, en general, ser considerado como constante. β se expresa en grados recíprocos.

El efecto de un cambio de presión sobre el volumen de un sistema hidrostático cuando se mantiene constante la temperatura se expresa mediante una magnitud llamada *compresibilidad isotérmica*, que se representa por el símbolo κ (kappa griega). Así,

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta. \quad (2-5)$$

La dimensión de la compresibilidad es una presión recíproca, que puede medirse en las unidades Pa^{-1} o bar^{-1} ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$). El valor de κ para sólidos y líquidos varía poco con la temperatura y la presión, de manera que κ puede, a menudo, considerarse constante.

Resolviendo la ecuación de estado para P , se tiene

$$P = \text{función de } (\theta, V),$$

$$y \quad dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_\theta dV.$$

Finalmente, si hacemos θ función de P y V ,

$$d\theta = \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_P dV.$$

En todas las ecuaciones anteriores se ha supuesto que el sistema experimentaba un proceso infinitesimal desde un estado inicial de equilibrio a otro. Esto permitía utilizar una ecuación de equilibrio (ecuación de estado) y resolverla para cualquier coordenada en función de las otras dos. Las diferenciales dP , dV y $d\theta$ son, por consiguiente, diferenciales de funciones reales y se denominan *diferenciales exactas*. Si dz es diferencial exacta de una función de x e y , entonces puede escribirse

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy.$$

Un infinitésimo que no es diferencial de una función real se denomina *diferencial inexacta* y no puede expresarse mediante una ecuación como la anterior. Más adelante se aclararán otras distinciones entre diferenciales exactas e inexactas.

2.7. TEOREMAS MATEMATICOS

Hay dos teoremas muy sencillos del cálculo de derivadas parciales que se utilizan frecuentemente en estas cuestiones. Las demostraciones son como sigue. Supongamos que existe una relación entre las tres coordenadas x , y y z ; así,

$$f(x, y, z) = 0.$$

Entonces podemos imaginar x como función de y y z y escribir

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz.$$

Asimismo, y puede suponerse función de x y z , y entonces

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz.$$

Por sustitución de la segunda ecuación en la primera, tenemos

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz,$$

$$\text{o} \quad dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz.$$

Ahora bien, de las tres coordenadas sólo hay dos independientes. Eligiendo como coordenadas independientes x y z , la ecuación anterior ha de verificarse para todos los conjuntos de valores de dx y dz . Así, si $dz=0$ y $dx \neq 0$, se deduce que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1,$$

o sea,

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}} \quad (2-6)$$

Si $dx=0$ y $dz \neq 0$, entonces

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = 0,$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = - \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \\ & \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1. \end{aligned} \quad (2-7)$$

En el caso de un sistema hidrostático, el segundo teorema proporciona este resultado

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_\theta \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_V.$$

El coeficiente de dilatación cúbica β y la compresibilidad isotérmica κ se definieron como

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P,$$

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta.$$

Por consiguiente,
$$\left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_V = \frac{\beta}{\kappa}.$$

Una variación infinitesimal de presión puede expresarse ahora en función de estas magnitudes físicas. Así:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_\theta dV,$$

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} d\theta - \frac{1}{\kappa V} dV. \quad (2-8)$$

A volumen constante,

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} d\theta.$$

Si provocamos un cambio finito de temperatura desde θ_i a θ_f a volumen constante, la presión cambiará desde P_i a P_f , designando los subíndices i y f

los estados inicial y final, respectivamente. Por integración entre estos dos estados obtenemos

$$P_f - P_i = \int_{\theta_i}^{\theta_f} \frac{\beta}{\kappa} d\theta.$$

El miembro de la derecha puede integrarse si conocemos la variación de β y κ con la θ a volumen constante. Si el intervalo de temperatura $\theta_f - \theta_i$ es pequeño, se introduce muy poco error al suponer que ambos son constantes. Con estas hipótesis se obtiene

$$P_f - P_i = \frac{\beta}{\kappa} (\theta_f - \theta_i),$$

de la cual podemos calcular la presión final. Consideremos, por ejemplo, el siguiente problema: se mantiene a volumen constante una masa de mercurio a la presión atmosférica normal y a la temperatura de 0°C . Si aumentamos la temperatura hasta 10°C , ¿cuál será la presión final? De las tablas de constantes físicas se obtienen β y κ para el mercurio, observando que en el intervalo de temperaturas de 0 a 10°C son prácticamente constantes y tienen por valores

$$\beta = 181 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1},$$

$$\text{y} \quad \kappa = 3.82 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1};$$

$$\text{de donde} \quad P_f - P_i = \frac{181 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \times 10 \text{ K}}{3.82 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}}$$

$$= 473 \times 10^5 \text{ Pa},$$

$$\text{y} \quad P_f = 473 \times 10^5 \text{ Pa} + 1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$= 474 \times 10^5 \text{ Pa}.$$

2.8. ALAMBRE ESTIRADO

Los experimentos con alambres estirados se realizan generalmente en condiciones de presión constante e igual a la atmosférica y considerando despreciables los cambios de volumen. Para la mayor parte de aplicaciones prácticas no es necesario introducir como coordenadas termodinámicas el volumen y la presión. La descripción termodinámica es suficientemente completa en función de sólo tres coordenadas:

1. La tensión del alambre \mathcal{J} , medida en newtons (N).
2. La longitud del alambre L , medida en metros (m).
3. La temperatura θ , en la escala de gas ideal.

Los estados de equilibrio termodinámico están relacionados por una ecuación de estado que, por lo regular, no es una ecuación sencilla. Para un alambre a temperatura constante sin superar el límite de elasticidad se cumple la ley de Hooke; esto es,

$$\mathcal{F} = \text{const.} (L - L_0),$$

donde L_0 es la longitud a tensión nula.

Si un alambre experimenta un cambio infinitesimal de un estado de equilibrio a otro, el cambio infinitesimal de longitud es diferencial exacta y puede escribirse

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial \theta} \right)_{\mathcal{F}} d\theta + \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{F}} \right)_{\theta} d\mathcal{F},$$

siendo ambas derivadas parciales funciones de θ y \mathcal{F} . Estas derivadas se relacionan con importantes magnitudes físicas. Se define el *coeficiente de dilatación lineal* α como

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial \theta} \right)_{\mathcal{F}}. \quad (2-9)$$

Posteriormente consideraremos la medición experimental de α y veremos que depende muy poco de \mathcal{F} y que varía principalmente con θ . Sin embargo, en un intervalo pequeño de temperatura, puede considerarse prácticamente constante. α se expresa en grados recíprocos.

Por definición, el *módulo de Young isotérmico*, designado por Y , es

$$Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L} \right)_{\theta}, \quad (2-10)$$

donde A es la sección del alambre. Experimentalmente se deduce que el módulo de Young isotérmico depende poco de \mathcal{F} y varía con θ . Para un intervalo pequeño de temperatura, puede considerarse práctica constante. La unidad de Y es 1 kN/m^2 .

2.9. LAMINA SUPERFICIAL

El estudio de las láminas superficiales es una interesante rama de la fisicoquímica. Hay tres ejemplos importantes de tales láminas:

1. La superficie superior de un líquido en equilibrio con su vapor.

2. Una burbuja de jabón, o una lámina de jabón, tensada en un bastidor de alambre, consistiendo en dos láminas superficiales con una pequeña cantidad de líquido entre ellas.
3. Una capa delgada (a veces monomolecular) de aceite sobre una superficie de agua.

Una lámina superficial es algo así como una membrana tensa. La cara situada a un lado de una recta imaginaria cualquiera tira perpendicularmente de esta recta con una fuerza igual y opuesta a la ejercida por la cara situada al otro lado de la recta. La fuerza que actúa perpendicularmente sobre un segmento de longitud unidad se denomina *tensión superficial*. Una lámina superficial queda descrita termodinámicamente especificando tres coordenadas:

1. La tensión superficial \mathcal{S} , medida en N/m.
2. La superficie de la lámina A , medida en m^2 .
3. La temperatura θ , en la escala del gas ideal.

Al estudiar una lámina superficial, el líquido acompañante debe considerarse siempre como parte del sistema. Esto puede hacerse, sin embargo, sin introducir la presión y el volumen del sistema compuesto porque, por lo general, la presión permanece constante y las variaciones de volumen son despreciables. La superficie de un líquido puro en equilibrio con su vapor tiene una ecuación de estado particularmente sencilla. Experimentalmente se demuestra que la tensión superficial de tales láminas no depende de su superficie, sino que es únicamente función de la temperatura. Para la mayoría de líquidos puros, la ecuación de estado es

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_0 \left(1 - \frac{\theta}{\theta'} \right)^n,$$

siendo \mathcal{S}_0 la tensión superficial a 0°C , θ' una temperatura próxima a la crítica y n es una constante cuyo valor está comprendido entre 1 y 2. A partir de esta ecuación resulta evidente que la tensión superficial disminuye al aumentar θ , siendo nula cuando $\theta = \theta'$.

Es particularmente interesante la ecuación de estado de una lámina monomolecular de aceite sobre agua. Si \mathcal{S}_w representa la tensión superficial de una superficie de agua limpia y \mathcal{S} la tensión superficial del agua cubierta por la capa monomolecular, dentro de un intervalo restringido de valores de A se tiene que

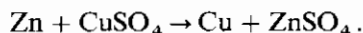
$$(\mathcal{S} - \mathcal{S}_w)A = \text{const. } \theta.$$

La diferencia $\mathcal{S} - \mathcal{S}_w$ se denomina, a veces, *presión de superficie*. Tales láminas pueden ser comprimidas y extendidas, y tienen interesantes propiedades ópticas al depositarlas sobre vidrio.

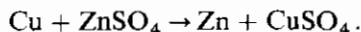
2.10. PILA REVERSIBLE

Una pila reversible se compone de dos electrodos, cada uno sumergido en un electrólito distinto. Su fem depende de la naturaleza de los materiales, las concentraciones de los electrólitos y de la temperatura. En la Figura 2.6 se muestra un diagrama esquemático de una pila reversible, la pila Daniell. Un electrodo de cobre sumergido en una disolución saturada de CuSO_4 está separado de un electrodo de cinc sumergido en una disolución saturada de ZnSO_4 mediante una pared porosa. La experiencia demuestra que el electrodo de cobre es positivo respecto al de cinc.

Supongamos que la pila se conecta a un potenciómetro cuya diferencia de potencial es ligeramente inferior a la fem de la pila. En tales condiciones, la corriente producida puede describirse convencionalmente como un paso extremo de electricidad positiva desde el electrodo de cobre al de cinc. En tal caso, el cinc se disuelve formando sulfato de cinc y el cobre se deposita consumiéndose el sulfato de cobre. Estos cambios pueden expresarse por la reacción química



Cuando circula electricidad positiva en sentido opuesto, es decir, externamente del cinc al cobre, la reacción tiene lugar en sentido contrario (de ahí el nombre de pila reversible); esto es:



La característica importante de una pila reversible es que las transformaciones químicas que acompañan el paso de electricidad en un sentido tienen lugar en igual extensión en sentido opuesto cuando circula la misma cantidad

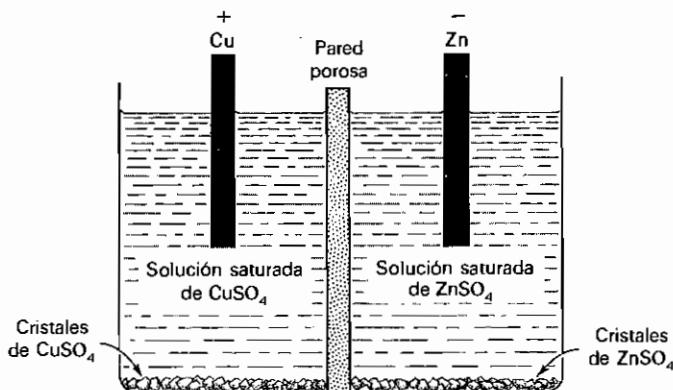


Figura 2.6. Pila Daniell.

de electricidad en sentido contrario. Además, de acuerdo con una de las leyes de Faraday acerca de la electrólisis, la disolución de un mol de cinc y el depósito simultáneo de un mol de cobre van acompañados de un paso de electricidad de, exactamente, jN_F culombios, siendo j la valencia y N_F la constante de Faraday, o sea, 96 500 C. Por consiguiente, podemos definir una cantidad Z , llamada *carga* de la pila, como un número cuyo valor absoluto carece de trascendencia, pero cuya variación es numéricamente igual a la cantidad de electricidad que ha circulado durante la reacción química, siendo la variación negativa cuando circula electricidad positiva externamente desde el electrodo positivo al negativo. Así, si se disuelven Δn moles de cinc y se depositan Δn moles de cobre, la carga de la pila varía desde Z_i a Z_f , siendo

$$Z_f - Z_i = -\Delta njN_F. \quad (2-11)$$

Ahora bien, si nos limitamos al estudio de pilas reversibles en las que no hay desprendimiento de gases y que trabajan a presión atmosférica constante, podemos prescindir de considerar la presión y el volumen y describir la pila sólo con la ayuda de tres coordenadas.

1. La fem \mathcal{E} , medida en voltios (V).
2. La carga Z , medida en culombios (C).
3. La temperatura θ , en la escala de gas ideal.

Cuando la pila se halla en circuito abierto no está en equilibrio, puesto que existe tendencia a una difusión lenta. Sin embargo, si la pila se conecta a un potenciómetro y se ajusta el circuito hasta que no circule corriente, la fem de la pila está compensada y queda en equilibrio mecánico y químico. Si también está en equilibrio térmico, la pila se halla en equilibrio termodinámico. Los estados de equilibrio termodinámico de una pila reversible están ligados por una ecuación de estado entre las coordenadas \mathcal{E} , Z y θ . Si los electrolitos son disoluciones saturadas, el paso de electricidad que acompaña a la reacción química, a temperatura y presión constantes, no modificará las concentraciones de los electrolitos. Por tanto, la fem permanecerá constante. Experimentalmente se demuestra que la fem de una pila reversible saturada, a presión constante, sólo es función de la temperatura. La ecuación de estado se escribe normalmente de la forma

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{20} + \alpha(t - 20^\circ) + \beta(t - 20^\circ)^2 + \gamma(t - 20^\circ)^3,$$

siendo t la temperatura Celsius, \mathcal{E}_{20} la fem a 20°C y α , β y γ constantes que dependen de los materiales. Posteriormente veremos que, una vez conocida la ecuación de estado de una pila reversible, pueden determinarse todas las magnitudes de interés para un químico, referentes a la reacción química que tiene lugar en la pila.

2.11. LAMINA DE DIELECTRICO

Consideremos un condensador compuesto por dos placas conductoras planas y paralelas de superficie A , cuyas dimensiones lineales son grandes respecto de la distancia l que las separa, y entre las cuales hay un dieléctrico isótropo, sólido o líquido. Cuando se establece una diferencia de potencial entre las placas se provoca un campo eléctrico E en el dieléctrico. Si el centro de gravedad de las cargas $+$ y $-$ dentro de cada molécula coincide originalmente, es decir, si originalmente las moléculas del dieléctrico son *no polares*, el efecto del campo eléctrico es separar las cargas de cada molécula para hacer cada una de ellas *polar* en la dirección del campo eléctrico. Si las moléculas son polares de forma natural, con los ejes polares distribuidos al azar, el efecto del campo eléctrico es producir una orientación parcial de los ejes polares moleculares en la dirección del campo eléctrico. El efecto es el mismo en cada caso, y el grado en que son orientadas en la dirección del campo las moléculas, tanto las de polaridad natural como inducida, depende de la carga eléctrica inducida sobre cada cara del dieléctrico multiplicada por el espesor del mismo, cantidad denominada indistintamente *momento eléctrico total* o *polarización eléctrica total*, que se representa por la letra Π (pi mayúscula). Si V es el volumen de dieléctrico, el *desplazamiento eléctrico* D del dieléctrico viene dado por

$$D = \epsilon_0 E = \frac{\Pi}{V}.$$

La polarización Π producida por un campo E depende de la naturaleza del dieléctrico y de la temperatura. En general, un material dieléctrico trabajando a presión atmosférica constante experimenta variaciones de volumen insignificantes. Por esta razón, pueden dejarse de considerar la presión y el volumen y describiremos un dieléctrico con la ayuda de tres coordenadas termodinámicas:

1. La intensidad eléctrica E , medida en V/m.
2. La polarización eléctrica Π , medida en C · m.
3. La temperatura θ , en la escala de gas ideal.

A temperaturas superiores a 10 K una ecuación de estado típica para muchos dieléctricos es

$$\frac{\Pi}{V} = \left(a + \frac{b}{\theta} \right) E, \quad (2-12)$$

siendo a y b constantes.

2.12. VARILLA PARAMAGNETICA

Una sustancia paramagnética en ausencia de campo magnético externo no se comporta como imán. Al introducirla en un campo magnético resulta ligeramente imanada en la dirección del campo. Sin embargo, su permeabilidad es casi la unidad en contraposición a una sustancia ferromagnética como el hierro cuya permeabilidad puede ser muy grande. No obstante, ciertos cristales paramagnéticos juegan un importante e interesante papel en la física moderna, particularmente a temperaturas muy bajas.

Las experiencias actuales con materiales paramagnéticos se llevan a cabo, generalmente, con muestras de forma cilíndrica, elipsoidal o esférica. En estos casos el campo \mathcal{H} dentro del material es algo más pequeño que el campo \mathcal{H} generado por la corriente eléctrica en el arrollamiento envolvente debido al campo inverso (campo desimanador) creado por los polos magnéticos que se forman en la superficie de las muestras. En campos magnéticos longitudinales el efecto desimanador puede minimizarse utilizando cilindros cuya longitud es mucho mayor que el diámetro. En campos magnéticos transversales debe aplicarse un factor de corrección. Nosotros nos limitaremos al caso de cilindros delgados en campos longitudinales en los que los campos \mathcal{H} internos y externos son idénticos.

Cuando una varilla paramagnética se coloca en un solenoide, en el que la intensidad magnética es \mathcal{H} , se desarrolla un momento magnético total M , denominado *imanación*, y cuya magnitud depende de la composición química y de la temperatura. La *inducción magnética* β en la varilla es

$$\beta = \mu_0 \left(\mathcal{H} + \frac{M}{V} \right).$$

La mayoría de experiencias con varillas magnéticas se realizan a presión atmosférica constante e implican sólo pequeñas variaciones de volumen. En consecuencia, podemos prescindir de la consideración de la presión y el volumen y describir el sólido paramagnético con la ayuda de sólo tres coordenadas termodinámicas:

1. La intensidad magnética \mathcal{H} , medida en A/m.
2. La imanación M , medida en A · m².
3. La temperatura θ , en la escala de gas ideal.

Los estados de equilibrio termodinámico de un sólido paramagnético pueden representarse mediante una ecuación de estado entre estas coordenadas. Experimentalmente se demuestra que la imanación de muchos sólidos paramagnéticos es función de la relación entre la intensidad magnética y la temperatura. Para valores pequeños de dicha relación la función toma una forma muy sencilla, a saber:

$$M = C_c \frac{\mathcal{H}}{\theta}, \quad (2-13)$$

que se conoce con el nombre de *ecuación de Curie* —siendo C_c la *constante de Curie*—. La unidad de la constante de Curie resulta, por tanto,

$$\text{Unidades de } C_c = \frac{A \cdot m^2}{A/m} K = m^3 \cdot K.$$

Dado que la constante de Curie depende de la cantidad de sustancia, su unidad puede ser una cualquiera de las cuatro que figuran en la tabla siguiente:

Unidades de la constante de Curie

Total	Por mol	Por kg	Por m ³
m ³ · K	$\frac{m^3 \cdot K}{\text{mol}}$	$\frac{m^3 \cdot K}{\text{kg}}$	K

Los sólidos paramagnéticos son de particular interés en termodinámica. Posteriormente veremos su utilización para obtener temperaturas extremadamente bajas.

2.13. MAGNITUDES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS

Imaginemos que dividimos un sistema en equilibrio en dos partes de igual masa. Llamaremos *intensivas* a aquellas propiedades de cada mitad del sistema cuyos valores permanecen inalterados; aquellas cuyos valores han resultado divididos por dos las llamadas *extensivas*. Las coordenadas intensivas de un sistema, tales como temperatura y presión, son independientes de la masa; las coordenadas extensivas son proporcionales a la masa. En la Tabla 2.3 figuran las coordenadas termodinámicas a las que nos hemos referido en este capítulo.

Tabla 2.3. Magnitudes intensivas y extensivas

Sistemas simples	Coordenada intensiva		Coordenada extensiva	
Sistema hidrostático	Presión	P	Volumen	V
Alambre estirado	Tensión	\mathcal{T}	Longitud	L
Lámina superficial	Tensión superficial	\mathcal{J}	Area	A
Pila eléctrica	Fem	\mathcal{E}	Carga	Z
Lámina dieléctrica	Intensidad eléctrica	E	Polarización	Π
Sólido paramagnético	Intensidad magnética	\mathcal{H}	Imanación	M

PROBLEMAS

2.1. La ecuación de estado de un gas perfecto es $Pv = R\theta$. Demostrar que (a) $\beta = 1/\theta$ y (b) $\kappa = 1/P$.

2.2. Para un gas real a presiones moderadas, $P(v-b) = R\theta$, donde R y b son constantes, es una ecuación de estado aproximada que tiene en cuenta el tamaño finito de las moléculas. Demostrar que

$$(a) \quad \beta = \frac{1/\theta}{1 + bP/R\theta},$$

$$(b) \quad \kappa = \frac{1/P}{1 + bP/R\theta}.$$

2.3. $Pv = R\theta(1 + B/v)$, donde R es una constante y B sólo es función de la temperatura, es la ecuación de estado aproximada para un gas real a presión moderada. Demostrar que

$$(a) \quad \beta = \frac{1}{\theta} \cdot \frac{v + B + \theta(dB/d\theta)}{v + 2B},$$

$$(b) \quad \kappa = \frac{1}{P} \cdot \frac{1}{1 + BR\theta/Pv^2}.$$

2.4. Un metal cuyo coeficiente de dilatación cúbica es $5.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ y su compresibilidad isotérmica es $1.2 \times 10^{-11} \text{ Pa}$ está a una presión de $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ y a una temperatura de 20°C , envuelto por una cubierta gruesa de invar —de dilatación cúbica y compresibilidad despreciables— muy ajustada a él.

(a) ¿Cuál será la presión final al elevar la temperatura hasta 32°C ?

(b) ¿Cuál es la mayor temperatura que puede alcanzar el sistema si la máxima presión que puede resistir la envoltura de invar es de $1.2 \times 10^8 \text{ Pa}$?

2.5. Un bloque del mismo metal que el del Problema 2.4, cuyo volumen es de 5 litros, a la presión de $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ y a la temperatura de 20°C , experimenta un aumento de temperatura de 12 grados y su volumen aumenta en 0.5 cm^3 . Calcular la presión final.

2.6. (a) Expresar el coeficiente de dilatación cúbica y la compresibilidad isotérmica en función de la densidad ρ y de sus derivadas parciales.

(b) Deducir la ecuación

$$\frac{dV}{V} = \beta d\theta - \kappa dP.$$

2.7. En la tabla adjunta figuran el coeficiente de dilatación cúbica y la compresibilidad del oxígeno líquido. Demostrar gráficamente que $(\partial P/\partial \theta)_V$ depende de la temperatura.

$\theta, \text{ K}$	60	65	70	75	80	85	90
$\beta, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	3.48	3.60	3.75	3.90	4.07	4.33	4.60
$\kappa, 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$	0.95	1.06	1.20	1.35	1.54	1.78	2.06

2.8. En la tabla adjunta figuran el coeficiente de dilatación cúbica y la compresibilidad del agua. Demostrar gráficamente que $(\partial P/\partial \theta)_V$ depende de la temperatura. Si se mantuviera constante el volumen y la temperatura aumentará continuamente, ¿aumentaría la presión indefinidamente?

$t, ^\circ\text{C}$	0	50	100	150	200	250	300
$\beta, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	-0.07	0.46	0.75	1.02	1.35	1.80	2.90
$\kappa, 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$	0.51	0.44	0.49	0.62	0.85	1.50	3.05

2.9. En el punto crítico $(\partial P/\partial V)_T=0$. Demostrar que en dicho punto el coeficiente de dilatación cúbica y la compresibilidad isotérmica son infinitos.

2.10. Si un alambre experimenta un cambio infinitesimal desde un estado inicial de equilibrio a otro final, también de equilibrio, demostrar que la variación de tensión es

$$d\mathcal{F} = -\alpha AY d\theta + \frac{AY}{L} dL.$$

2.11. Un hilo metálico de 0.0085 cm^2 de sección está sometido a una tensión de 20 N, a la temperatura de 10°C , entre dos soportes rígidos separados 1.2 m. ¿Cuál es la tensión final, si la temperatura se reduce a 8°C ? (Suponer que α e Y tienen valores constantes e iguales a $1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ y $2.0 \times 10^9 \text{ N/m}^2$, respectivamente.)

2.12. La frecuencia fundamental de vibración de un alambre de longitud L , masa m y tensión \mathcal{F} es

$$f_1 = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{\mathcal{F}L}{m}}.$$

¿Con qué frecuencia vibrará el hilo del Problema 2.11 a 20°C ? ¿Y a 8°C ? (La densidad del alambre es $9.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.)

2.13. Si además de las condiciones mencionadas en el Problema 2.11 los soportes se acercan 0.012 cm, ¿cuál será la tensión final?

2.14. La ecuación de estado de una sustancia elástica ideal es

$$\mathcal{F} = K\theta \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right),$$

siendo K una constante y L_0 (el valor de L a tensión nula) sólo función de la temperatura.

(a) Demostrar que el módulo de Young isotérmico viene dado por

$$Y = \frac{K\theta}{A} \left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right).$$

(b) Demostrar que el módulo de Young isotérmico a tensión nula es

$$Y_0 = \frac{3K\theta}{A}.$$

(c) Demostrar que el coeficiente de dilatación lineal viene dado por

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{\mathcal{F}}{AY\theta} = \alpha_0 - \frac{1}{\theta} \cdot \frac{L^3/L_0^3 - 1}{L^3/L_0^3 - 2},$$

siendo α_0 el valor del coeficiente de dilatación lineal a tensión nula, o sea,

$$\alpha_0 = \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{d\theta}.$$

(d) Para una cierta muestra de caucho, suponer los valores siguientes: $\theta = 300$ K, $K = 1.33 \times 10^{-2}$ N/K, $A = 1 \times 10^{-6}$ m², $\alpha_0 = 5 \times 10^{-4}$ K⁻¹. Calcular \mathcal{F} , Y y α para los siguientes valores de L/L_0 : 0.5, 1.0, 1.5, 2.0. Demostrar gráficamente cómo \mathcal{F} , Y y α dependen de la razón L/L_0 .

2.15. La ecuación de Brillouin

$$M = Ng\mu_B \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left(J + \frac{1}{2} \right) \frac{g\mu_B \mathcal{H}}{k\theta} - \frac{1}{2} \coth \frac{1}{2} \frac{g\mu_B \mathcal{H}}{k\theta} \right],$$

en la que N , g , μ_B , J y K son constantes atómicas, es la ecuación de estado para un material paramagnético ideal, válida para todos los valores de la razón \mathcal{H}/θ .

- Hallar cómo varía la cotangente hiperbólica de x cuando x tiende a cero.
- Demostrar que la ecuación de Brillouin se reduce a la de Curie cuando \mathcal{H}/θ tiende a cero.
- Demostrar que la constante de Curie viene dada por

$$C_C = \frac{Ng^2 J(J+1) \mu_B^2 \mu_0}{3k}.$$

TRABAJO

3.1. TRABAJO

Si un sistema experimenta un desplazamiento bajo la acción de una fuerza, se dice que se ha realizado *trabajo*, siendo la cantidad de trabajo igual al producto de la fuerza por la componente del desplazamiento paralelo a la fuerza. Si un sistema en *conjunto* ejerce una fuerza sobre su entorno y tiene lugar un desplazamiento, el trabajo realizado por o sobre el sistema se denomina *trabajo externo*. Así un gas encerrado en un cilindro y a una presión uniforme, al expandirse y mover un pistón, realiza trabajo externo sobre su entorno. Sin embargo, el trabajo realizado por una parte del sistema sobre otra se denomina *trabajo interno*.

El trabajo interno no es objeto de estudio en termodinámica. Sólo es significativo el trabajo que implica una interacción entre un sistema y su entorno. Cuando un sistema realiza trabajo externo, los cambios que tienen lugar pueden describirse por medio de cantidades macroscópicas referidas al sistema en conjunto, en cuyo caso podemos imaginar que dichos cambios van acompañados de la elevación o el descenso de un cuerpo suspendido, alargamiento o compresión de un resorte, o, en general, de la modificación de la posición o *configuración* de algún dispositivo mecánico externo. Esto puede considerarse como criterio fundamental para saber si se ha realizado o no trabajo externo. En lo sucesivo resultará conveniente, a menudo, describir la realización de trabajo externo mediante el funcionamiento de un dispositivo mecánico tal como un sistema de pesos suspendidos. *Salvo indicación en contra, la palabra trabajo, no modificada por adjetivo alguno, significará trabajo externo.*

Resultarán útiles algunos ejemplos. Si una pila eléctrica está en circuito abierto, se producen cambios en ella (tales como la difusión) que no van acompañados por la realización de trabajo. Sin embargo, si la pila se conecta a un circuito externo a través del cual pasa electricidad, podemos imaginar que la corriente provoca la rotación del inducido de un motor, y que con ello levanta un peso o alarga un resorte. Por tanto, *para que una pila eléctrica realice trabajo debe conectarse a un circuito externo*. Consideremos, también como ejemplo, un imán muy alejado de cualquier conductor eléctrico exterior. Un cambio de imanación en el imán no va acompañado de la realización de trabajo. Sin embargo, si el imán experimenta un cambio de imanación estando rodeado por un conductor eléctrico, se originarán corrientes de Foucault en el conductor, constituyendo una circulación externa de electricidad. En consecuencia, *para que un sistema magnético realice trabajo debe interaccionar con un conductor eléctrico o con otros imanes*.

En mecánica nos interesa el comportamiento de sistemas sobre los que actúan fuerzas exteriores. Cuando la fuerza resultante ejercida sobre un sistema mecánico tiene el mismo sentido que el desplazamiento de éste —el trabajo de la fuerza es positivo—, se dice que se ha realizado trabajo sobre el sistema y aumenta la energía del mismo.

En termodinámica, para el trabajo, adoptamos el mismo convenio de signos utilizado en mecánica. Así, cuando la fuerza externa que actúa sobre un sistema termodinámico tiene el mismo sentido que el desplazamiento, se realiza trabajo *sobre* el sistema; el trabajo se considera *positivo*. Inversamente, cuando la fuerza externa es *opuesta* al desplazamiento, el trabajo es realizado *por* el sistema; el trabajo se considera *negativo*.

3.2. PROCESOS CUASI-ESTATICOS

Un sistema en equilibrio termodinámico satisface las siguientes condiciones:

1. *Equilibrio mecánico*. No existen fuerzas desequilibradas actuando sobre parte del sistema o sobre el sistema en conjunto.
2. *Equilibrio térmico*. No hay diferencias de temperatura entre partes del sistema o entre el sistema y su entorno.
3. *Equilibrio químico*. No tienen lugar reacciones químicas dentro del sistema ni movimiento de componente químico alguno de una parte del sistema a otra.

Una vez alcanzado el equilibrio termodinámico del sistema y, mantenido invariable el entorno, no tendrá lugar movimiento alguno ni se realizará trabajo. Sin embargo, si se modifica el sistema de fuerzas exteriores de modo que exista una fuerza finita no equilibrada actuando sobre el sistema, ya no se cumple la condición de equilibrio mecánico y pueden darse las situaciones siguientes:

1. Pueden aparecer fuerzas no equilibradas dentro del sistema; como resultado, pueden originarse ondas, turbulencia, etc. Además, el sistema en conjunto puede experimentar algún tipo de movimiento acelerado.
2. Como resultado de la turbulencia, aceleración, etc., puede originarse una distribución no uniforme de temperaturas, así como una diferencia finita de temperatura entre el sistema y su entorno.
3. El cambio repentino de las fuerzas y de la temperatura puede producir una reacción química o el movimiento de un componente químico.

Consecuentemente una fuerza finita no equilibrada puede hacer que el sistema pase por estados de desequilibrio. Si durante un proceso se desea describir cada estado de un sistema mediante coordenadas termodinámicas referidas al sistema en conjunto, el proceso *no* debe ser provocado por una fuerza finita sin equilibrar. Esto nos lleva, pues, a imaginar una situación ideal en la cual las fuerzas externas que actúan sobre un sistema se modifican solo ligeramente, de modo que la fuerza desequilibrada es infinitesimal. Un proceso realizado de esta forma ideal se denomina *cuasi-estático*. *Durante un proceso cuasi-estático, el sistema se encuentra en todo instante en un estado infinitesimalmente próximo al de equilibrio termodinámico*, y todos los estados por los cuales pasa pueden describirse mediante coordenadas termodinámicas referidas al sistema en conjunto. En consecuencia, para todos estos estados es válida una ecuación de estado. Un proceso cuasi-estático es una idealización que se puede aplicar a todos los sistemas termodinámicos, incluyendo los sistemas eléctricos y magnéticos. Las condiciones precisas para tales procesos no pueden satisfacerse rigurosamente en un laboratorio, pero sí cabe aproximarse a ellas casi con el grado de precisión deseado. En las secciones que siguen veremos cómo pueden realizarse procesos aproximadamente cuasi-estáticos con todos los sistemas considerados en el Capítulo 2.

3.3. TRABAJO EN UN SISTEMA HIDROSTATICO

Imaginemos un sistema hidrostático cualquiera contenido en un cilindro provisto de un pistón móvil sobre el cual pueden actuar el sistema y el entorno. Supongamos que A es la sección del cilindro, P la presión ejercida por el sistema sobre el pistón y PA la fuerza. El entorno ejerce también una fuerza opuesta sobre el pistón. El origen de esta fuerza opuesta es indiferente; puede deberse al rozamiento o a una combinación de rozamiento y empuje de un resorte. El sistema dentro del cilindro no precisa conocer el origen de la fuerza oponente. La condición importante que ha de cumplirse es que la fuerza oponente difiera solo ligeramente de la fuerza PA . Si, en estas condiciones, el pistón se mueve una distancia dx en dirección opuesta a la de la fuerza PA (Fig. 3.1), el sistema realiza una cantidad infinitesimal de trabajo dW (en la Sección 3.5 se explicará el significado de este símbolo diferencial con trazo), siendo

$$dW = -PA \, dx.$$

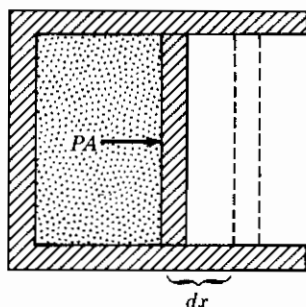


Figura 3.1. Contracción cuasi-estática de un sistema hidrostático.

Pero

$$A \, dx = dV,$$

y, por tanto,

$$\boxed{dW = -P \, dV.} \quad (3-1)$$

La presencia del signo menos delante de $P \, dV$ asegura que un dV positivo (una expansión) produzca un trabajo negativo, e inversamente, un dV negativo (una compresión) va acompañado de un trabajo positivo.

Durante este proceso puede tener lugar una reacción química o un transporte de un componente de un punto a otro de forma lo bastante lenta como para mantener el sistema casi en equilibrio mecánico; o puede tener lugar algún proceso disipativo tal como rozamiento —o incluso todos los procesos a la vez—. La ausencia de equilibrio químico (y, por tanto, de equilibrio termodinámico completo) y la presencia de disipación *no impiden* escribir $dW = -P \, dV$, siendo P la presión del sistema. Sin embargo, en ausencia de equilibrio mecánico, como ocurre cuando existen ondas o turbulencias en el sistema, no se puede escribir $dW = -P \, dV$, puesto que no está definida la presión del sistema. Debe observarse que la validez de la Ecuación (3-1) no depende del dispositivo pistón-cilindro utilizado para su deducción; puede aplicarse a cualquier sistema hidrostático en expansión o contracción.

En un proceso cuasi-estático *finito* en el cual el volumen varía de V_i a V_f el trabajo es

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P \, dV. \quad (3-2)$$

Dado que el cambio de volumen se realiza cuasi-estáticamente, la presión P del sistema es, en todo instante, no sólo igual a la presión exterior, sino que también es una coordenada termodinámica. De este modo la presión puede expresarse, mediante una ecuación de estado, como función de θ y V . Una vez especificado el comportamiento de θ es posible expresar P en función sólo de V , y puede efectuarse el cálculo de la integral. Si P se expresa en función de V queda definida la *trayectoria* de integración. A lo largo de una trayectoria

cuasi-estática particular, el trabajo realizado sobre un sistema al pasar de un volumen V_i a otro menor V_f viene expresado por

$$W_{if} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV;$$

mientras que al expansionar de f a i , a lo largo de la misma trayectoria, pero en sentido opuesto, el trabajo realizado por el sistema es

$$W_{fi} = - \int_{V_f}^{V_i} P dV.$$

Si la trayectoria es cuasi-estática,

$$W_{if} = -W_{fi}.$$

En la práctica se puede conseguir la suficiente aproximación a un proceso cuasi-estático haciendo que la presión exterior difiera de la ejercida por el sistema en una cantidad finita pequeña.

La unidad SI de P es 1 Pa ($1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pa}$) y la de V es 1 m^3 . Por tanto, la unidad de trabajo es 1 J. A menudo resulta cómodo utilizar como unidad de P la presión atmosférica normal (101.325 kPa) y 1 litro como unidad de V . En tal caso la unidad de trabajo es 1 litro · atm, que es igual a 101 J.

3.4. DIAGRAMA PV

Cuando el volumen de un sistema hidrostático cambia debido al movimiento de un pistón dentro de un cilindro, la posición del pistón en cualquier momento es proporcional al volumen. Una pluma cuyo movimiento a lo largo del eje X de un diagrama siga exactamente el movimiento del pistón trazará una línea, cada punto de la cual representa un valor instantáneo del volumen. Si al mismo tiempo se desplaza la pluma a lo largo del eje Y de forma que la coordenada Y sea proporcional a la presión, entonces los cambios de presión y volumen del sistema durante la expansión o compresión quedan indicados simultáneamente sobre el mismo diagrama. Tal dispositivo se denomina *indicador*. El diagrama en el cual la presión se representa en el eje Y y el volumen en el eje X , se denomina *diagrama PV* (antiguamente, *diagrama del indicador*).

En la Figura 3.2a se representan por la curva I los cambios de presión y volumen de un gas durante una expansión. Evidentemente, la integral $-\int P dV$ para este proceso es el área sombreada bajo la curva I. Análogamente, para una compresión, el trabajo absorbido por el gas está representado por el área sombreada bajo la curva II de la Figura 3.2b. De acuerdo con el convenio de signos para el trabajo, el área comprendida bajo la curva I se

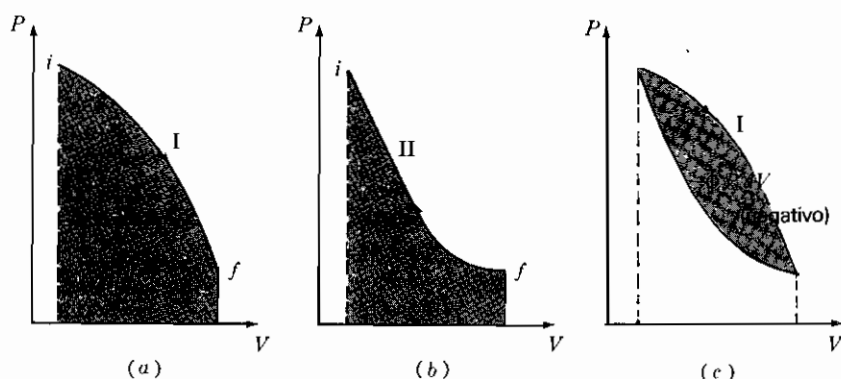


Figura 3.2. Diagrama PV . (a) Curva I, expansión; (b) Curva II, compresión; (c) Curvas I y II, juntas constituyen un ciclo.

considera negativa, y la comprendida bajo la curva II se considera positiva. En la Figura 3.2c se han dibujado juntas las curvas I y II de forma que constituyen una sucesión de procesos por medio de los cuales el gas es llevado a su estado inicial. Tal sucesión de procesos, representada por una figura cerrada, se denomina *ciclo*. Obviamente, el área interior de la figura cerrada es la diferencia entre las áreas comprendidas bajo las curvas I y II y representa, por tanto, el trabajo *neto* realizado durante el ciclo. Obsérvese que el ciclo se recorre en un sentido tal que el trabajo neto es negativo, y es trabajo neto realizado por el sistema. Si se invirtiera el sentido, el trabajo neto sería positivo realizado sobre el sistema.

3.5. EL TRABAJO DEPENDE DE LA TRAYECTORIA

Sobre el diagrama PV de la Figura 3.3 se representan por dos puntos i y f , respectivamente, los estados inicial y final —ambos estados de equilibrio— de

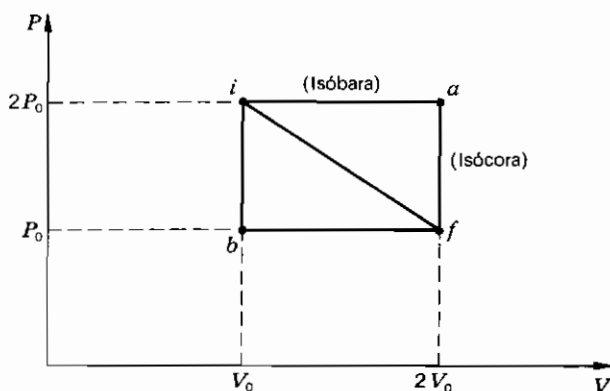


Figura 3.3. El trabajo depende de la trayectoria.

un sistema hidrostático. Existen varios modos por los cuales el sistema puede pasar de i a f . Por ejemplo, de i hasta a puede mantenerse constante la presión (*proceso isobárico*) y de a hasta f mantenerse constante el volumen (*proceso isocórico*), en cuyo caso el trabajo realizado es igual al área comprendida bajo la línea ia , que es igual a $-2 P_0 V_0$. Otra posibilidad es la trayectoria ibf , en cuyo caso el trabajo es el área comprendida bajo la línea bf , es decir, $-P_0 V_0$. La recta desde i hasta f representa otra trayectoria, en tal caso el trabajo es $-3/2 P_0 V_0$. Vemos, por consiguiente, que *el trabajo realizado por un sistema depende no sólo de los estados inicial y final, sino también de los estados intermedios, es decir, de la trayectoria*. Esto es simplemente otra forma de decir que, para un proceso cuasi-estático, la expresión

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

no puede integrarse hasta que se especifique P como función de V .

La expresión $-P dV$ es una cantidad infinitesimal de trabajo y se ha representado por dW . Existe, sin embargo, una diferencia importante entre una cantidad infinitesimal de trabajo y los otros infinitesimos considerados hasta ahora. Una cantidad infinitesimal de trabajo es una *diferencial inexacta*; es decir, *no* es la diferencial de una función real de las coordenadas termodinámicas. No existe una función de las coordenadas termodinámicas que represente el trabajo en un cuerpo. (La expresión «trabajo en un cuerpo» carece de significado. El trabajo es una actividad o proceso exterior que provoca un cambio en un cuerpo, especialmente en la energía de un cuerpo.) Para indicar que una cantidad infinitesimal de trabajo *no* es la diferencial matemática de una función W y para destacar siempre que se trata de una diferencial inexacta, se traza una raya en el signo diferencial, o sea: dW .

3.6. TRABAJO EN PROCESOS CUASI-ESTATICOS

Las ideas anteriores serán aclaradas mediante los siguientes ejemplos:

Expansión o compresión isotérmica cuasi-estática de un gas ideal

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV,$$

pero un gas ideal tiene como ecuación de estado

$$PV = nR\theta,$$

siendo n y R constantes. Sustituyendo el valor de P se obtiene

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR\theta}{V} dV,$$

y, puesto que θ es también constante,

$$\begin{aligned} W &= -nR\theta \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \\ &= -nR\theta \ln \frac{V_f}{V_i}, \end{aligned}$$

siendo \ln el símbolo del logaritmo natural o neperiano. En función del logaritmo decimal, que designamos por \log ,

$$W = -2.30nR\theta \log \frac{V_f}{V_i}.$$

Si 2 kmol de gas a la temperatura constante de 0°C se comprimen desde un volumen de 4 m^3 hasta 1 m^3 , entonces $n=2$ kmol, $R=8.31 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$, $\theta=273 \text{ K}$ (utilizando tres cifras significativas), $V_i=4 \text{ m}^3$, $V_f=1 \text{ m}^3$, y

$$\begin{aligned} W &= -2.30 \times 2 \text{ kmol} \times 8.31 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \times 273 \text{ K} \times \log \frac{1}{4} \\ &= 6300 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

El valor positivo de W indica que se trata de trabajo realizado *sobre* el gas.

Compresión isotérmica cuasi-estática de un sólido. Supongamos que se aumenta cuasi-estáticamente desde 0 hasta 1000 atm la presión ejercida sobre 10^{-2} kg de cobre sólido, mantenido a la temperatura constante de 0°C . El trabajo se calcula como sigue:

$$\begin{aligned} W &= - \int P dV, \\ dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P d\theta. \end{aligned}$$

Dado que la compresibilidad isotérmica es

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta,$$

se tiene, a temperatura constante,

$$dV = -\kappa V dP.$$

sustituyendo este valor de dV , se obtiene

$$W = \int_{P_i}^{P_f} \kappa V P dP.$$

Ahora bien, las variaciones de V y κ a temperatura constante son tan pequeñas que pueden despreciarse. Por consiguiente,

$$W \approx \frac{\kappa V}{2} (P_f^2 - P_i^2).$$

Dado que el volumen es igual a la masa m dividida por la densidad ρ ,

$$W \approx \frac{m\kappa}{2\rho} (P_f^2 - P_i^2).$$

Para el cobre a 0°C , $\rho = 8930 \text{ kg/m}^3$, $\kappa = 7.16 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$, $m = 100 \text{ kg}$, $P_i = 0$, y $P_f = 1000 \text{ atm} = 1.013 \times 10^8 \text{ Pa}$. Por tanto,

$$\begin{aligned} W &= \frac{100 \text{ kg} \times 7.16 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \times (1.013 \times 10^8 \text{ Pa})^2}{2 \times 8930 \text{ kg/m}^3} \\ &= 0.411 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 0.411 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m} \\ &= 0.411 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

El valor positivo de W indica que se ha realizado trabajo *sobre* el cobre. Este resultado, junto al del primer ejemplo, indica que cuando se comprime un gas se puede despreciar, de ordinario, el trabajo realizado sobre el material del recipiente.

3.7. TRABAJO AL VARIAR LA LONGITUD DE UN ALAMBRE

Si se varía de L a $L + dL$ la longitud de un alambre que está sometido a una tensión \mathcal{F} , la cantidad infinitesimal de trabajo realizado es igual a

$$\boxed{dW = \mathcal{F} dL.} \quad (3-3)$$

Un valor positivo de dL significa un alargamiento del alambre, para lo cual debe realizarse trabajo *sobre* el mismo, es decir, un trabajo positivo. Para una variación finita de longitud de L_i a L_f ,

$$W = \int_{L_i}^{L_f} \mathcal{F} dL,$$

siendo \mathcal{F} el valor instantáneo de la tensión en cualquier momento del proceso. Si el alambre está sometido a un movimiento que implica grandes disequilibrios de fuerzas, la integral no puede calcularse en términos de las coordenadas termodinámicas referidas al alambre en conjunto. Sin embargo, si la fuerza exterior se mantiene en todo instante solo ligeramente distinta a la

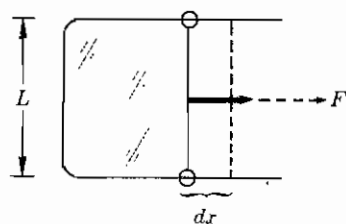


Figura 3.4. Lámina superficial extendida sobre un armazón de alambre.

tensión, el proceso se puede considerar cuasi-estático y se justifica el uso de una ecuación de estado, en cuyo caso puede realizarse la integración una vez se conoce \mathcal{F} en función de L . Cuando \mathcal{F} se mide en newtons y L en metros, W vendrá dado en julios.

3.8. TRABAJO AL VARIAR EL AREA DE UNA LAMINA SUPERFICIAL

Consideremos una doble lámina superficial conteniendo líquido, extendida a través de un armazón de alambre, uno de cuyos lados es móvil, como indica la Figura 3.4. Si el alambre móvil tiene una longitud L y la tensión superficial es \mathcal{J} , la fuerza ejercida sobre ambas láminas es $2 \mathcal{J} L$. Para un desplazamiento infinitesimal dx , el trabajo es

$$dW = 2 \mathcal{J} L dx;$$

pero para dos láminas

$$2L dx = dA.$$

Por tanto,

$$dW = \mathcal{J} dA. \quad (3-4)$$

para una variación finita de A_i a A_f ,

$$W = \int_{A_i}^{A_f} \mathcal{J} dA.$$

Manteniendo la fuerza exterior en cada instante solo ligeramente diferente de la ejercida por la lámina, el proceso se puede considerar aproximadamente cuasi-estático. Si \mathcal{J} se expresa en newtons por metro y A en metros cuadrados, W resulta en julios.

3.9. TRABAJO AL VARIAR LA CARGA DE UNA PILA REVERSIBLE

Convencionalmente se describe la corriente eléctrica como el movimiento de electricidad positiva desde una región a otra de menor potencial. Aunque este

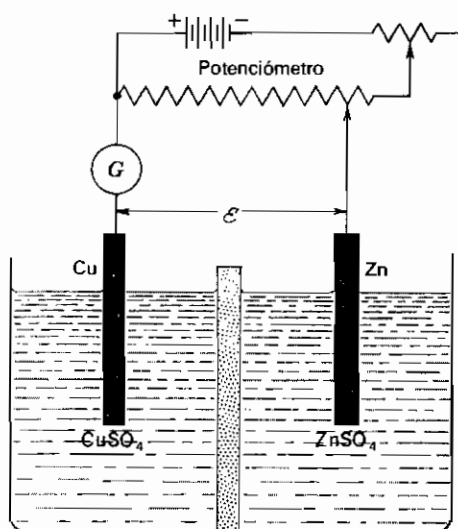


Figura 3.5. Transferencia de carga, aproximadamente cuasi-estática, en una pila reversible.

sentido es opuesto al del flujo de electrones, el convenio todavía se usa, y es cómodo adoptarlo en termodinámica. Imaginemos una pila reversible de fem \mathcal{E} conectada a un potenciómetro de modo que con un contacto deslizante puede conseguirse una variación casi continua de diferencia de potencial. El circuito está representado en la Figura 3.5. La diferencia de potencial exterior puede hacerse igual a, ligeramente menor, o ligeramente mayor que \mathcal{E} mediante el deslizamiento del contacto.

Si la diferencia de potencial exterior se hace infinitesimalmente menor que \mathcal{E} , durante el corto intervalo de tiempo en que existe esta diferencia, tiene lugar el paso de una cantidad de carga dZ por el circuito exterior desde el electrodo positivo al negativo. En este caso, la pila realiza trabajo sobre el entorno exterior. Si la diferencia de potencial exterior se hace ligeramente mayor que \mathcal{E} , la electricidad circula en sentido opuesto y se realiza trabajo sobre la pila. En cualquier caso, la cantidad de trabajo es

$$\boxed{dW = \mathcal{E} dZ.} \quad (3-5)$$

Cuando la pila se descarga a través del circuito exterior, dZ es negativa; es decir, existe una magnitud Z relacionada con el *estado de carga* de la pila que disminuye en una cantidad dZ , siendo dZ la cantidad real de carga suministrada por la pila. La carga de la pila supone un aumento de Z , o sea, una dZ positiva.

Si Z varía en una cantidad finita,

$$W = \int_{Z_i}^{Z_f} \mathcal{E} dZ.$$

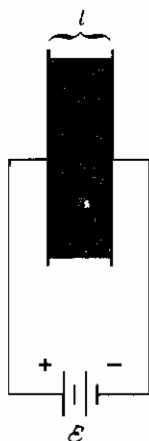


Figura 3.6. Variación de la polarización de un sólido dieléctrico.

Si la intensidad de la corriente es i , en un tiempo $d\tau$ la cantidad $dZ = i d\tau$, y

$$W = \int_i^f \mathcal{E} i d\tau.$$

Expresando \mathcal{E} en voltios y la carga en culombios, el trabajo vendrá dado en julios.

3.10. TRABAJO AL VARIAR LA POLARIZACION DE UN SOLIDO DIELECTRICO

Consideremos un material sólido dieléctrico e isótropo colocado entre las placas conductoras de un condensador de placas planas paralelas, como se indica en la Figura 3.6. Las dimensiones lineales de la superficie A de las placas del condensador son mucho mayores que la separación l . Mediante una batería se mantiene entre las placas una diferencia de potencial \mathcal{E} .

El efecto de la diferencia de potencial es la producción de un campo eléctrico de intensidad E aproximadamente uniforme entre las placas y definido por

$$E = \frac{\mathcal{E}}{l}.$$

Además, una placa adquiere una carga $+Z$ y la otra una carga $-Z$. Cuando la carga del condensador varía en una cantidad infinitesimal dZ , el trabajo realizado es

$$\begin{aligned} dW &= \mathcal{E} dZ \\ &= El dZ. \end{aligned}$$

La carga Z sobre las placas es igual a

$$Z = DA,$$

siendo D el *desplazamiento eléctrico*. Por tanto,

$$\begin{aligned} dW &= AIE dD \\ &= VE dD, \end{aligned} \quad (3-6)$$

siendo V el volumen del material dieléctrico.

Si Π es el *momento eléctrico total* del material (supuesto isótropo), o *polarización*, tenemos la relación

$$D = \epsilon_0 E + \frac{\Pi}{V}, \quad (3-7)$$

en la que ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío y Π es la polarización total (o su momento dipolar total). Por tanto,

$$dW = V\epsilon_0 E dE + E d\Pi.$$

El primer término es el trabajo necesario para aumentar la intensidad del campo eléctrico en dE y estaría presente incluso si entre las placas del condensador se hiciera el vacío. El segundo término representa el trabajo necesario para aumentar la polarización del dieléctrico en $d\Pi$; es nulo cuando no hay material entre las placas del condensador. Sólo serán de nuestro interés los cambios del material, originados por trabajo realizado sobre o por el material dieléctrico (que es el sistema) y no el trabajo realizado para variar el campo eléctrico. En consecuencia, el trabajo neto realizado sobre el dieléctrico es

$$\boxed{dW = E d\Pi.} \quad (3-8)$$

Aunque nuestra deducción ha sido específica para el caso de un dieléctrico en un condensador de placas planas paralelas, el resultado es generalizable a un dieléctrico en un campo eléctrico uniforme.

Cuando E se mide en voltios por metro y Π en culombios · metro, el trabajo se expresa en julios. Si la polarización varía en una cantidad finita desde Π_i a Π_f , el trabajo será

$$W = \int_{\Pi_i}^{\Pi_f} E d\Pi.$$

Las experiencias en materiales dieléctricos se llevan a cabo con muestras de formas tales que el campo E es uniforme. Para dieléctricos sólidos las

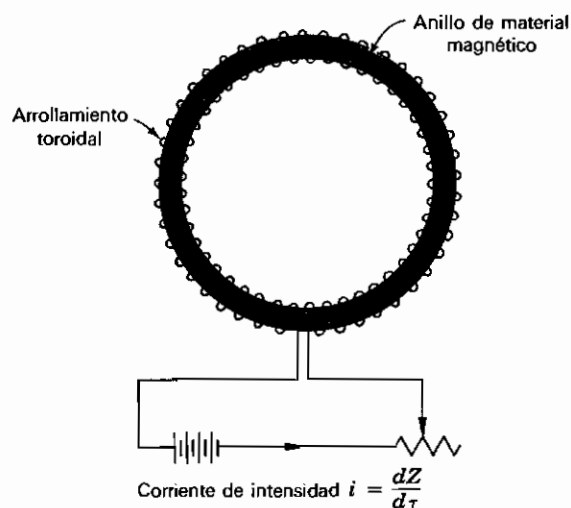


Figura 3.7. Variación de la imitación de un sólido magnético.

placas del condensador son planas y paralelas, ya sean circulares o cuadradas. Para dieléctricos líquidos o gaseosos las placas del condensador son cilindros rectos coaxiales. Independientemente de la configuración de los electrodos debe proveerse una protección para los mismos rebasando las zonas de medida. Las protecciones minimizan el efecto de «dispersión» del campo eléctrico en los bordes del electrodo de medida.

3.11. TRABAJO AL VARIAR LA IMANACION DE UN SOLIDO MAGNETICO

Consideremos una muestra de material magnético en forma de anillo de sección transversal A y circunferencia media L . Supongamos que, con un cable aislado arrollado sobre la muestra, realizamos un arrollamiento toroidal constituido por N espiras muy poco espaciadas, como se representa en la Figura 3.7. Mediante una batería se hace circular por el arrollamiento una corriente eléctrica, cuya intensidad se puede variar desplazando el contacto deslizante de un reóstato.

El efecto de la corriente circulando por el arrollamiento es la producción de un campo magnético de inducción magnética \mathcal{B} . Si las dimensiones son como muestra la Figura 3.7, \mathcal{B} será aproximadamente uniforme en la sección transversal toroidal. Supongamos que se hace variar la corriente y que, en un intervalo de tiempo $d\tau$, la inducción magnética cambia en una cantidad $d\mathcal{B}$. Entonces, según la ley de Faraday sobre la inducción electromagnética, se induce en el arrollamiento una fuerza contra electromotriz \mathcal{E} , siendo

$$\mathcal{E} = -NA \frac{d\mathcal{B}}{d\tau}.$$

Durante el intervalo de tiempo $d\tau$ pasa por el circuito una cantidad de carga eléctrica dZ y el trabajo realizado por el sistema para mantener la corriente es

$$\begin{aligned} dW &= -\mathcal{E} dZ \\ &= NA \frac{d\mathcal{B}}{d\tau} dZ \\ &= NA \frac{dZ}{d\tau} d\mathcal{B} \\ &= N Ai d\mathcal{B}, \end{aligned}$$

siendo i , igual a $dZ/d\tau$, el valor instantáneo de la intensidad.

La excitación magnética \mathcal{H} debida a la corriente i que circula por un arrollamiento toroidal viene dada por

$$\mathcal{H} = \frac{Ni}{L} = \frac{NAi}{AL} = \frac{NAi}{V},$$

en donde V es el volumen de material magnético. Por consiguiente,

$$\begin{aligned} N Ai &= V \mathcal{H} \\ \text{y} \quad dW &= V \mathcal{H} d\mathcal{B}. \end{aligned} \tag{3-9}$$

Si M es el *momento magnético total* del material (supuesto isótropo), o *imanación total*, se tiene la relación

$$\mathcal{B} = \mu_0 \mathcal{H} + \mu_0 \frac{M}{V}. \tag{3-10}$$

Por tanto,

$$dW = V\mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{H} + \mu_0 \mathcal{H} dM.$$

Si no existiera material en el interior del arrollamiento toroidal, M sería nula, \mathcal{B} sería igual a \mathcal{H} y

$$dW = V\mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{H} \quad (\text{sólo para el vacío}).$$

Este es el trabajo necesario para aumentar el campo magnético en una cantidad $d\mathcal{H}$ en un volumen V de *espacio vacío*. El segundo término, $\mu_0 \mathcal{H} dM$, es el trabajo realizado al aumentar en una cantidad dM la imanación del material. En este libro nos ocuparemos sólo de los cambios de

temperatura, energía, etc., del material, originados por el trabajo realizado sobre o por el material. En consecuencia, para los propósitos de este libro,

$$\boxed{dW = \mu_0 \mathcal{H} dM.} \quad (3-11)$$

Si \mathcal{H} se mide en amperios por metro y M en amperios · metro cuadrado, el trabajo se expresará en julios. Si la imanación varía en cantidad finita desde M_i a M_f , el trabajo será

$$W = \mu_0 \int_{M_i}^{M_f} \mathcal{H} dM.$$

Las experiencias en materiales paramagnéticos se realizan de ordinario con muestras en forma de cilindros o elipsoides, en lugar de toroides. En tales casos el campo \mathcal{H} en el interior del material es algo menor que el campo \mathcal{H} generado por la corriente del arrollamiento envolvente a causa del campo inverso (desimanación) debido a los polos magnéticos que se forman sobre las superficies de las muestras. En campos magnéticos longitudinales, el efecto de desimanación puede hacerse despreciable utilizando cilindros cuya longitud sea muy superior a su diámetro, o bien corregirlo de algún modo sencillo. En campos magnéticos transversales debe aplicarse un factor de corrección. Nos limitaremos a toroides o a cilindros largos y delgados en campos longitudinales en la que los campos \mathcal{H} interiores y exteriores sean iguales.

En cualquier caso real, un cambio de imanación se realiza de forma aproximadamente cuasi-estática y, por consiguiente, la expresión del trabajo puede integrarse utilizando una ecuación de estado.

3.12. RESUMEN

La Tabla 3.1 resume las expresiones del trabajo correspondientes a varios sistemas simples. Debe observarse que cada expresión del trabajo es el producto de una magnitud intensiva por una magnitud extensiva; en consecuencia, *el trabajo es una magnitud extensiva*.

Hemos visto que representando una cualquiera de las coordenadas intensivas en función de su correspondiente coordenada extensiva se obtiene un diagrama de trabajo. Por tanto, hay tantos diagramas de trabajo como sistemas. A veces es conveniente, para generalizar, formular un diagrama de trabajo que no se refiera a un sistema en particular, sino que represente el comportamiento de cualquier sistema. Si designamos las magnitudes intensivas P , \mathcal{T} , \mathcal{J} , \mathcal{E} , E y \mathcal{H} como *fuerzas generalizadas* y sus correspondientes magnitudes extensivas V , L , A , Z , Π y M como *desplazamientos generalizados*, podemos representar el trabajo realizado por un sistema simple cualquiera en un *diagrama de trabajo generalizado* dibujando la fuerza generalizada Y en

Tabla 3.1. Trabajo en los sistemas simples

Sistema simple	Magnitud intensiva (fuerza generalizada)	Magnitud extensiva (desplazamiento generalizado)	Trabajo, J
Sistema hidrostático	P , en Pa	V , en m^3	$-P dV$
Alambre	\mathcal{F} , en N	L , en m	$\mathcal{F} dL$
Lámina superficial	\mathcal{J} , en N/m	A , en m^2	$\mathcal{J} dA$
Pila reversible	\mathcal{E} , en V	Z , en C	$\mathcal{E} dZ$
Sólido dieléctrico	E , en V/m	Π , en $\text{C} \cdot \text{m}$	$E d\Pi$
Sólido magnético	\mathcal{H} , en A/m	M , en $\text{A} \cdot \text{m}^2$	$\mu_0 \mathcal{H} dM$

función del desplazamiento generalizado X . Las conclusiones basadas en un diagrama de este tipo serán válidas para cualquier sistema simple.

3.13. SISTEMAS COMPUESTOS

Hasta aquí hemos tratado exclusivamente de sistemas simples, cuyos estados de equilibrio se describen mediante tres coordenadas termodinámicas, una de las cuales siempre es la temperatura. En cada caso se vio la existencia de una ecuación de estado, de modo que sólo dos de las coordenadas son independientes. Sin embargo, los principios de la termodinámica, que se desarrollarán en los próximos capítulos, deben aplicarse a cualquier sistema por complicado que sea; es decir, a sistemas con más de tres coordenadas y más de una ecuación de estado.

Consideremos el sistema compuesto representado esquemáticamente en la Figura 3.8a con dos sistemas hidrostáticos simples y distintos separados por una pared diatérmica, que asegura que ambas partes tienen la misma temperatura. Hay cinco coordenadas termodinámicas (P , V , P' , V' y θ) y dos ecuaciones de estado, una para cada uno de los sistemas simples. En consecuencia, sólo son independientes tres de las cinco coordenadas. En cualquier pequeño desplazamiento de cada pistón el trabajo es

$$dW = -P dV - P' dV'.$$

El diagrama más adecuado para resaltar las características de este sistema es un diagrama tridimensional con θ , V y V' representadas en ejes rectangulares, como se indica en la Figura 3.8b. Un proceso isotérmico típico sería una curva situada en un plano tal como el designado por $\theta = \text{const}$. Una curva situada sobre un plano tal como $V = \text{const}$. representaría un proceso en el cual la

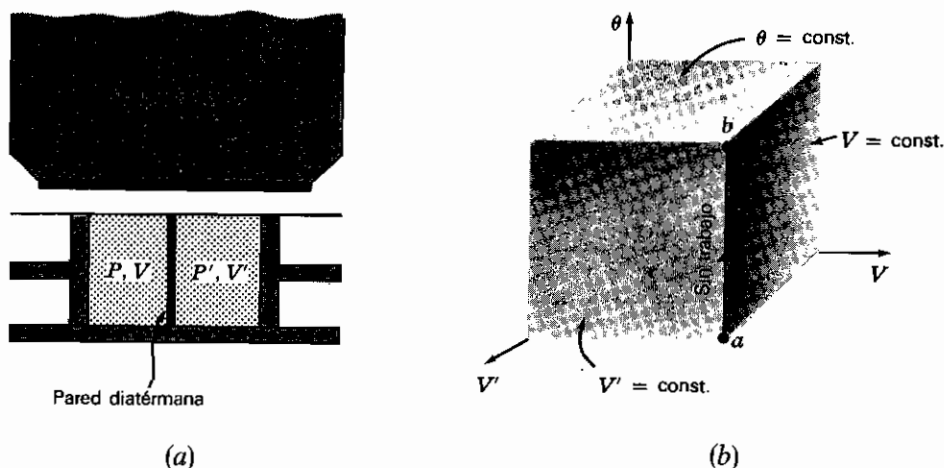


Figura 3.8. (a) Sistema compuesto cuyas coordenadas son P, V, P', V' y θ . (b) Gráfica de las coordenadas independientes θ, V y V' .

parte de la izquierda no realiza trabajo. Los puntos a y b se encuentran situados sobre una recta vertical cuyos puntos se refieren todos a V y V' constantes. Por tanto, la recta ab representa un proceso en el cual el sistema compuesto no realiza trabajo.

No es preciso que dos sistemas simples estén separados espacialmente por una pared diatérmica para que tengan dos ecuaciones de estado y una temperatura común. Consideremos un gas ideal paramagnético, tal como el oxígeno a presiones bajas, representado esquemáticamente en la Figura 3.9a. La presión P y el volumen V del oxígeno pueden variarse mediante un

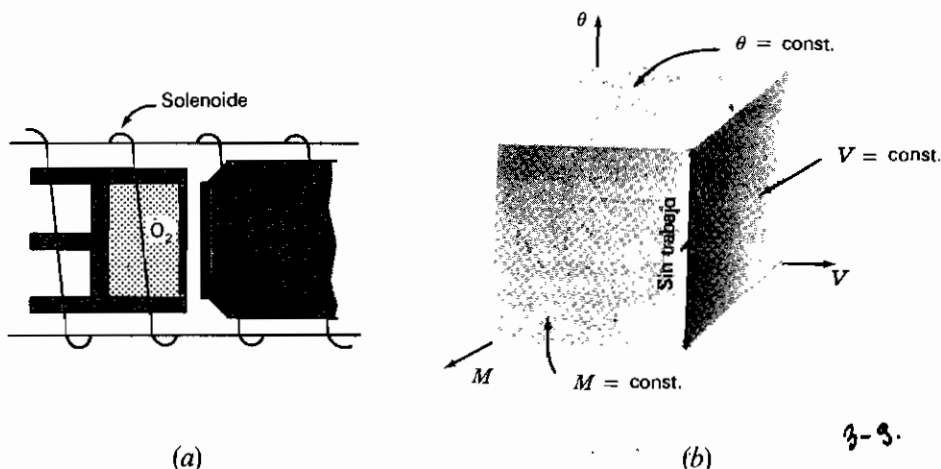


Figura 3.9. (a) Sistema compuesto cuyas coordenadas son P, V, M y θ . (b) Gráfica de las coordenadas independientes θ, V y M .

sistema cilindro-pistón, y todo ello está inmerso en un campo magnético cuya intensidad \mathcal{H} puede cambiarse modificando la corriente que circula por el solenoide envolvente. El gas se mantiene a la temperatura θ . Las coordenadas son P , V , \mathcal{H} , M y θ , de las cuales sólo tres son independientes, ya que hay dos ecuaciones de estado: la ecuación del gas ideal $PV=nR\theta$ y la ecuación de Curie $M/\mathcal{H}=C_c/\theta$. Dado que el trabajo realizado en cualquier proceso infinitesimal es

$$dW = -P dV + \mu_0 \mathcal{H} dM,$$

las coordenadas independientes más adecuadas son θ , V y M , que se han representado en ejes rectangulares en la Figura 3.9b. Cualquier recta vertical representaría un proceso en el que no se realiza trabajo.

Posteriormente, tendremos ocasión de referirnos a un sistema general de cinco coordenadas, Y , X , Y' , X' y θ , y cuyo trabajo es

$$dW = Y dX + Y' dX'.$$

Para este sistema las coordenadas más adecuadas son θ , X y X' .

PROBLEMAS

3.1. Un recipiente metálico de paredes delgadas y volumen V_B contiene un gas a alta presión. Unido al recipiente hay un tubo capilar con una válvula. Al abrir ligeramente la válvula, el gas escapa lentamente hacia un cilindro, provisto de un pistón sin rozamiento y hermético, en el que la presión permanece constante e igual a la presión atmosférica P_0 .

(a) Demostrar que, después de haberse escapado todo el gas posible, se ha realizado un trabajo

$$W = -P_0(V_0 - V_B),$$

siendo V_0 el volumen del gas a la presión y temperatura atmosféricas.

(b) ¿Cuánto trabajo se hubiera realizado si el gas hubiese salido directamente a la atmósfera?

3.2. Calcular el trabajo realizado por un mol de gas durante una expansión isotérmica cuasi-estática desde un volumen inicial v_i hasta un volumen final v_f , si la ecuación de estado es:

$$(a) \quad P(v - b) = R\theta \quad (R, b = \text{const.}).$$

$$(b) \quad Pv = R\theta \left(1 - \frac{B}{v} \right) \quad [R = \text{const.}; B = f(\theta)].$$

3.3. Durante una expansión adiabática cuasi-estática de un gas ideal, la presión en cualquier momento viene dada por la ecuación

$$PV^\gamma = K,$$

siendo γ y K constantes. Demostrar que el trabajo realizado en la expansión desde el estado (P_i, V_i) al estado (P_f, V_f) es

$$W = - \frac{P_i V_i - P_f V_f}{\gamma - 1}.$$

Si la presión y el volumen iniciales son 10^6 Pa y 10^{-3} m³, respectivamente, y los valores finales son 2×10^5 Pa y 3.16×10^{-3} m³, ¿cuántos julios de trabajo se han realizado para un gas cuya $\gamma = 1.4$?

3.4. Un cilindro vertical, cerrado por su parte inferior, se coloca sobre una balanza de resorte. El cilindro contiene un gas cuyo volumen puede variarse mediante un pistón sin rozamiento y sin fugas. Se empuja el pistón hacia abajo.

(a) ¿Qué trabajo realiza un agente exterior al comprimir el gas disminuyendo su volumen en una cantidad dV , mientras la escala del resorte desciende una distancia dy ?

(b) Si este dispositivo se utiliza sólo para producir efectos en el gas —en otras palabras, si el gas es el sistema—, ¿cuál es la expresión adecuada del trabajo?

3.5. Un cilindro vertical fijo, cerrado por su parte superior, contiene un gas cuyo volumen puede variarse mediante un pistón sin fugas, sin rozamiento y de peso w .

(a) ¿Qué trabajo ha de realizar un agente exterior para comprimir el gas en una cantidad dV , elevando el pistón una distancia dy ?

(b) Si este dispositivo sólo se utiliza para producir cambios de temperatura en el gas, ¿cuál es la expresión adecuada del trabajo?

(c) Comparar esta situación con la del Problema 3.4, y también con la resultante de aumentar la inducción magnética de un anillo de material magnético.

3.6. Se eleva de modo isotermo y cuasi-estáticamente la presión ejercida sobre 0.1 kg de metal desde 0 hasta 10^8 Pa. Suponiendo que la densidad y la compresibilidad isotérmica se mantienen constantes en los valores 10^4 kg/m³ y 6.75×10^{-12} Pa⁻¹, respectivamente, calcular el trabajo realizado expresado en julios.

3.7. (a) La tensión de un alambre se aumenta isotérmica y cuasi-estáticamente desde \mathcal{F}_i hasta \mathcal{F}_f . Si la longitud, la sección transversal y el módulo de Young isotérmico permanecen prácticamente constantes, demostrar que el trabajo realizado es

$$W = \frac{L}{2AY} (\mathcal{F}_f^2 - \mathcal{F}_i^2).$$

(b) La tensión en un alambre de 1 m de longitud y de 1.0×10^{-7} m² de sección, a 0°C, se aumenta de forma isotérmica y cuasi-estática desde 10 a 100 N. ¿Cuál es, en julios, el trabajo realizado? (El módulo de Young isotérmico a 0°C es 2.5×10^{11} N/m².)

3.8. La ecuación de estado de una sustancia elástica ideal es

$$\mathcal{F} = K\theta \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right),$$

siendo K una constante y L_0 (el valor de L a tensión nula) función solamente de la temperatura. Calcular el trabajo necesario para comprimir la sustancia desde $L = L_0$ hasta $L = L_0/2$ cuasi-estática e isotérmicamente.

3.9. Demostrar que el trabajo necesario para henchir una burbuja esférica de jabón de radio R por un proceso isotérmico y cuasi-estático, a la presión atmosférica, es igual a $8\pi \mathcal{A} R^2$.

3.10. La ecuación de estado de un dieléctrico es $\Pi/V = \chi E$, siendo χ una función de la temperatura. Demostrar que el trabajo realizado en un cambio de estado isotérmico y cuasi-estático viene dado por

$$W = \frac{1}{2V\chi} (\Pi_f^2 - \Pi_i^2) = \frac{V\chi}{2} (E_f^2 - E_i^2).$$

3.11. Demostrar que el trabajo realizado durante un cambio de estado cuasi-estático e isotérmico de una sustancia paramagnética que se rige por la ecuación de Curie viene dado por

$$\begin{aligned} W &= \frac{\mu_0 \theta}{8\pi C_c} (M_f^2 - M_i^2), \\ &= \frac{2\pi\mu_0 C_c}{\theta} (\mathcal{H}_f^2 - \mathcal{H}_i^2). \end{aligned}$$

3.12. Un volumen de $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de sustancia paramagnética se mantiene a temperatura constante, mientras se aumenta de forma isoterma y cuasi-estática un campo magnético de 0 a 10^6 A/m . Suponiendo que se cumple la ecuación de Curie y que la constante de Curie por unidad de volumen es 0.15 grado:

(a) ¿Qué trabajo se realizaría si no hubiese sustancia?

(b) ¿Qué trabajo se realiza para variar la imanación del material cuando la temperatura es de 300 K y cuando es de 1 K?

(c) ¿Qué trabajo realiza, a ambas temperaturas, el agente que produce el campo magnético?

3.13. Un recipiente de paredes rígidas consta de dos zonas, una conteniendo un gas y otra en la que se ha hecho el vacío; se destruye súbitamente la pared de separación entre las dos zonas. ¿Es igual a $P dV$ el trabajo realizado durante cualquier parte infinitesimal de este proceso (denominado *expansión libre*)? Razónese.

3.14. Una pila reversible consta de un electrolito, un electrodo sólido y un electrodo con hidrógeno gaseoso.

(a) ¿Qué coordenadas se precisan para describir los estados de equilibrio de este sistema?

(b) ¿Cuántas ecuaciones de estado hay? ¿Cuáles son ejemplos típicos de estas ecuaciones?

(c) ¿Cuál es la expresión de dW ?

(d) Seleccionar las coordenadas independientes adecuadas.

3.15. Un armazón como el de la Figura 3.4 está colocado en un recipiente en el cual la presión del aire puede variarse libremente. Consideremos como sistema las dos láminas superficiales y el líquido contenido entre ellas.

(a) ¿Qué coordenadas se precisan?

(b) ¿Cuántas ecuaciones de estado hay?

(c) ¿Cuál es la expresión de dW ?

(d) Seleccionar las coordenadas independientes adecuadas.

3.16. Idear un sistema formado por un gas ideal no magnético, un sólido paramagnético y una pila reversible, todos ellos separados por paredes diatérmicas. Dibujar un esquema.

(a) ¿Cuáles son las coordenadas?

(b) ¿Cuántas ecuaciones de estado hay?

(c) ¿Cuál es la expresión dW ?

(d) Seleccionar las coordenadas independientes adecuadas.

CAPITULO CUATRO

CALOR Y PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

4.1. TRABAJO Y CALOR

En el Capítulo 3 se explicó cómo se podría pasar un sistema de un estado inicial a otro final mediante un proceso cuasi-estático y cómo podría calcularse el trabajo realizado durante el proceso. Existen, sin embargo, otros medios de modificar el estado de un sistema que no implican necesariamente la realización de trabajo. Consideremos, por ejemplo, los tres procesos representados esquemáticamente en la Figura 4.1. En (a), un fluido experimenta una expansión adiabática en un sistema cilindro-pistón acoplado al entorno con un cuerpo suspendido de modo que, al tener lugar la expansión, el cuerpo es elevado mientras el fluido permanece siempre próximo al equilibrio*. En (b), un fluido en equilibrio con su vapor está en contacto a través de una pared diatérmica con los productos calientes de la combustión en un mechero bunsen y experimenta una vaporización, acompañada de aumento de temperatura y presión sin la realización de trabajo. En (c) se expande un fluido mientras está en contacto con la llama de un mechero bunsen.

Lo que sucede cuando dos sistemas a temperaturas distintas se colocan juntos es una de las experiencias más familiares de la humanidad. Es bien sabido que la temperatura final alcanzada por ambos sistemas es intermedia entre las dos temperaturas de partida. Hasta el comienzo del si-

* El ingenioso dispositivo de la Figura 4.1 se debe a E. Schmidt, *Thermodynamics: Principles and Applications to Engineering*, Dover, Nueva York, 1966.

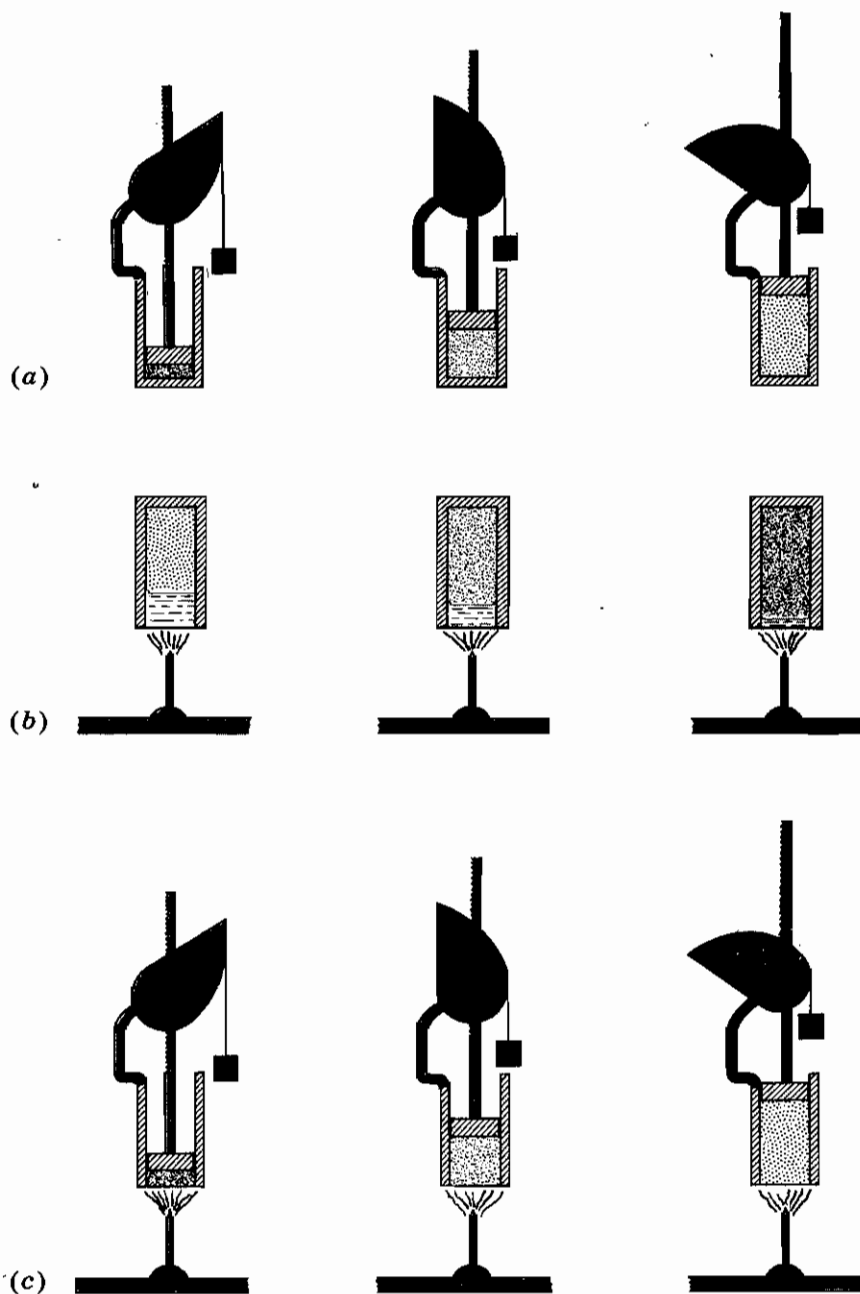


Figura 4.1. Distinción entre trabajo y calor. (a) Trabajo adiabático. (b) Flujo de calor sin trabajo. (c) Trabajo y calor.

glo XIX, tales fenómenos, que constituyen el objeto de la *calorimetría*, se explicaban postulando la existencia de una sustancia o forma de materia denominada *calórico*, o calor, en cada cuerpo. Se creía que un cuerpo a alta temperatura contenía mucho calórico y que uno a baja temperatura tenía sólo un poco. Cuando los dos cuerpos se ponían en contacto, el cuerpo rico en calórico cedía una parte al otro, y así la temperatura final era intermedia. Aunque actualmente sabemos que el calor no es una sustancia cuya cantidad total permanece constante, todavía atribuimos los cambios que tienen lugar en las Figuras 4.1b y c al paso de «algo» desde el cuerpo a mayor temperatura al cuerpo de temperatura menor, y ese algo le denominamos *calor*. Adoptamos, por tanto, una definición *calorimétrica* de calor como *aquello que se transmite entre un sistema y su entorno debido únicamente a una diferencia de temperatura*. Es evidente que una pared adiabática es aquella impermeable al calor, o *aislante al calor*, y que una pared diatérmica es un *conductor del calor*.

Es importante observar que la decisión sobre si un cambio de estado en particular supone la realización de trabajo o la transferencia de calor requiere, en primer lugar, una respuesta inequívoca a las preguntas siguientes: ¿cuál es el sistema y cuál es el entorno? En la Figura 4.2, por ejemplo, una resistencia sumergida en agua transporta una corriente suministrada por un generador eléctrico que se hace girar mediante un cuerpo que desciende. Si suponemos ausencia de rozamiento en los ejes de las poleas y ausencia de resistencia eléctrica en el generador y en los cables de conexión, tenemos un dispositivo en el cual el estado termodinámico del sistema constituido por *el agua y la resistencia* varía por medios mecánicos, es decir, realizando trabajo. Sin embargo, si consideramos como sistema la resistencia y el agua como entorno, entonces existe una *transferencia de calor desde la resistencia* en virtud de la diferencia de temperatura entre la resistencia y el agua. También, si se considera como sistema una pequeña parte del agua y el resto como entorno, existe nuevamente transferencia de calor. Sin embargo, si considera-

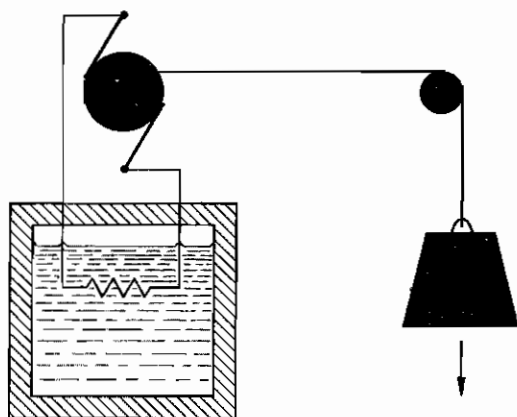


Figura 4.2. El que un proceso sea una interacción de trabajo o de calor depende de la elección del sistema.

mos el sistema compuesto constituido por el agua y la resistencia, el entorno no contiene objeto alguno cuya temperatura difiera de la del sistema y, por tanto, no se transfiere calor entre *este sistema compuesto y su entorno*.

4.2. TRABAJO ADIABATICO

Las Figuras 4.1a y 4.2 muestran que un sistema completamente rodeado por un contorno adiabático puede acoplarse todavía al entorno de forma que se realice trabajo. En la Figura 4.3 se muestran otros tres ejemplos sencillos de trabajo adiabático. Constituye un hecho experimental importante que el estado de un sistema pueda cambiarse de un estado inicial dado a un estado final realizando *únicamente* trabajo adiabático.

Consideremos el sistema compuesto representado en la Figura 4.4a, formado por un fluido hidrostático y una resistencia sumergida en él a ambos lados de una pared diatérmica. Este sistema puede experimentar una interacción de trabajo adiabático con su entorno de dos modos. Puede realizarse desplazando uno o ambos pistones hacia dentro o hacia fuera, ya sea lentamente (proceso cuasi-estático) de forma que $W = - \int P dV$, teniendo P su valor de equilibrio, o muy rápidamente (proceso no cuasi-estático) de forma que la presión en la cara del pistón sea menor que su valor de equilibrio. Si el pistón se empuja hacia afuera a una velocidad bastante superior a la velocidad de las moléculas del fluido, éste no realizará ningún trabajo sobre el pistón. Tal proceso se denomina *expansión libre* y se estudiará con cierto detalle en el próximo capítulo. Repitiendo: una forma de hacer trabajo es mediante el movimiento lento o rápido, hacia dentro o hacia fuera, de uno o ambos pistones. Otra manera de realizar trabajo sobre el sistema es por la disipación de energía eléctrica mediante resistencias, en las que se mantienen corrientes gracias a generadores que son accionados por cuerpos que caen. (Se podrían producir exactamente los mismos efectos mediante la disipación de energía mecánica en los fluidos por agitación irregular de los mismos con ruedas de paletas accionadas por cuerpos descendentes.)

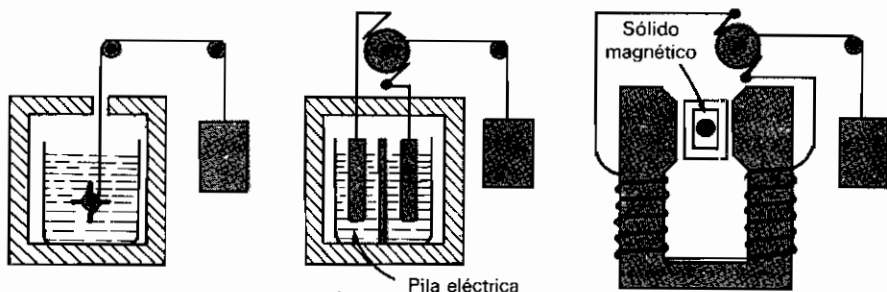


Figura 4.3. Trabajo adiabático.

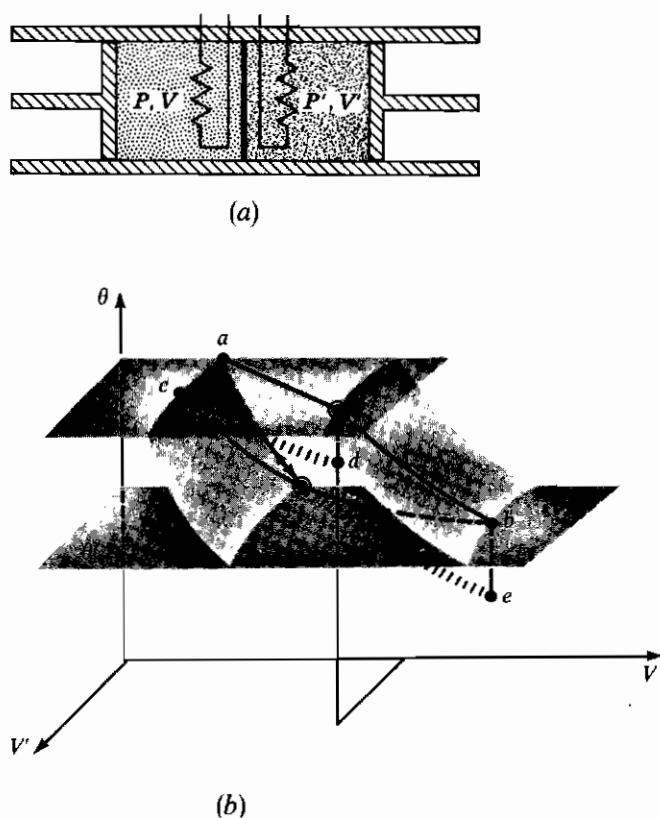


Figura 4.4. (a) Sistema compuesto sobre el cual puede realizarse trabajo adiabático de dos formas. (b) Los estados i y f están unidos por diferentes recorridos adiabáticos.

Como consideramos en el Capítulo 3, las coordenadas independientes más adecuadas de este sistema son θ , la temperatura, y los dos volúmenes V y V' . Los estados i y f del sistema, representados en la Figura 4.4b sobre un diagrama $\theta V V'$, se han seleccionado arbitrariamente, y es simple coincidencia que f corresponda a una temperatura mayor que i . En la trayectoria iaf , la curva de trazos ia representa una compresión adiabática cuasi-estática sin rozamiento efectuada con uno de los pistones. Se ha dibujado sobre una superficie que corta a los dos planos isotérmicos. En la Sección 8.7 se demostrará la existencia de tal superficie adiabática reversible, pero ahora debe observarse que, puesto que ia es efectuada sólo mediante un movimiento lento y sin rozamiento del pistón, puede ser realizada en *cualquiera* de los sentidos ia o ai . La curva af representa la disipación adiabática de energía eléctrica asociada a movimientos del pistón tales que mantienen constante la temperatura del sistema. En otras palabras, ¡la línea af representa un proceso que es a la vez adiabático e isotérmico! Sin embargo, existe una diferencia importante entre este proceso y el anterior: el proceso af sólo puede tener

lugar en un sentido. Se puede suministrar energía mediante el paso de corriente por una resistencia, pero no es posible extraerla.

La trayectoria *ibf* representa otra forma adiabática de modificar el estado del sistema de *i* a *f*. La curva *ib* representa el proceso de disipación realizado con resistencias, y la curva *bf* corresponde al proceso cuasi-estático conseguido usando sólo pistones sin rozamiento. Como antes, *bf* puede efectuarse en cualquier sentido, pero *ib* sólo en uno.

Desde luego existen otras muchas trayectorias adiabáticas que unen *if*, tales como *icdf*, en que el proceso *cd* es una expansión no cuasi-estática realizada mediante el movimiento rápido hacia fuera de uno o ambos pistones, y el proceso *df* se efectúa manteniendo inmóviles ambos pistones y disipando energía eléctrica en una o en ambas resistencias. Otra trayectoria adiabática posible consiste en el movimiento rápido hacia afuera de los pistones, provocando una expansión *ie* no cuasi-estática, seguida por una disipación isócara *eb* de energía eléctrica, y de una compresión *bf* cuasi-estática. Aunque nunca se han realizado medidas precisas del trabajo adiabático según diferentes trayectorias entre los dos mismos estados, las experiencias indirectas indican que el trabajo adiabático es el mismo a lo largo de tales trayectorias. La generalización de este resultado constituye el *primer principio de la termodinámica*:

Si un sistema es obligado a pasar de un estado inicial a otro final, utilizando solamente transformaciones adiabáticas, el trabajo realizado es el mismo para todas las trayectorias adiabáticas que unen los dos estados.

Siempre que se encuentra que una magnitud depende sólo de los estados inicial y final y no de la trayectoria que los une, puede deducirse una conclusión importante. El lector recordará de mecánica que al desplazar un objeto de un punto a otro en un campo gravitatorio, en ausencia de rozamiento el trabajo realizado depende sólo de las posiciones de ambos puntos y no de la trayectoria recorrida por el cuerpo. Se dedujo de ello que existe una función de las coordenadas espaciales del cuerpo cuyo valor final menos su valor inicial es igual al trabajo realizado. Esta función se denominó *función energía potencial*. De forma similar, el trabajo realizado al desplazar una carga eléctrica de un punto a otro en un campo eléctrico es también independiente de la trayectoria y, por tanto, es posible expresarlo como el valor de una función (la función potencial eléctrico) en su estado final menos su valor en el estado inicial. Del primer principio de la termodinámica se deduce, por consiguiente, que existe una función de las coordenadas de un sistema termodinámico cuyo valor en el estado final menos su valor en el estado inicial es igual al trabajo adiabático que se realiza al pasar de un estado a otro. Esta función se denomina *función energía interna*.

Representando por *U* la función energía interna, se tiene

$$W_{i \rightarrow f}(\text{adiabático}) = U_f - U_i, \quad (4-1)$$

donde los signos son tales que, si se realiza trabajo positivo sobre el sistema, aumenta su energía.

4.3. FUNCION ENERGIA INTERNA

La diferencia $U_f - U_i$ se interpreta físicamente como la variación de energía del sistema. Por consiguiente, la igualdad de la variación de energía y del trabajo adiabático expresa el principio de conservación de la energía. Sin embargo, debe destacarse que la ecuación expresa algo más que el principio de conservación de la energía. Establece que *existe una función energía* tal que la diferencia entre dos valores de la misma es igual a la variación de energía del sistema.

La energía interna es una función de tantas coordenadas termodinámicas como son necesarias para especificar el estado de un sistema. Los estados de equilibrio de un sistema hidrostático, por ejemplo, que puede describirse mediante tres coordenadas termodinámicas P , V y θ , quedan determinados completamente por sólo dos de ellas, puesto que la tercera queda fijada por la ecuación de estado. Por tanto, la energía interna puede imaginarse como función de sólo dos (cualesquiera) de las coordenadas termodinámicas. Esto es cierto para cada uno de los sistemas simples descritos en el Capítulo 2. No siempre es posible escribir esta función en forma matemática sencilla. Muy a menudo se desconoce la forma exacta de la función. Sin embargo, debe comprenderse que no es necesario conocer realmente cómo es la función energía interna, mientras podamos estar seguros de su existencia.

Si las coordenadas que caracterizan los dos estados difieren entre sí sólo en cantidades infinitesimales, la variación de energía interna es dU , siendo dU una diferencial exacta, ya que es la diferencial de una función que tiene existencia real. En el caso de un sistema hidrostático, si U se considera función de θ y V , entonces

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta dV,$$

o bien, considerando U función de θ y P ,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_P d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_\theta dP.$$

El lector notará que las dos derivadas parciales $(\partial U / \partial \theta)_V$ y $(\partial U / \partial \theta)_P$ no son iguales. La primera es función de θ y V y la segunda lo es de θ y P . Son matemáticamente distintas y tienen también un significado físico diferente.

4.4. FORMULACION MATEMATICA DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

Por el momento hemos considerado procesos según los cuales un sistema experimenta un cambio de estado mediante la realización de trabajo adiabático únicamente. Tales experimentos pueden llevarse a cabo con el

objeto de medir la variación de la función energía de un sistema, pero no son los procesos que habitualmente se llevan a cabo en el laboratorio. En la Figura 4.5 se han esquematizado dos ejemplos de procesos implicando cambios de estado que tienen lugar no-adiabáticamente. En (a) un gas está en contacto con la llama de un mechero bunsen cuya temperatura es mayor que la del gas, y al mismo tiempo se le permite expandirse. En (b) se aumenta la imanación de un sólido paramagnético mientras está en contacto con helio líquido, cuya temperatura es inferior a la del sólido. De hecho, una parte del helio se evapora durante la imanación.

Imaginemos dos experiencias distintas realizadas con el mismo sistema. En una medimos el trabajo adiabático necesario para cambiar el estado del sistema de i a f . Este trabajo es $U_f - U_i$. En la otra provocamos en el sistema el mismo cambio de estado, pero no adiabáticamente, y medimos el trabajo realizado. La conclusión de tales experiencias es que el *trabajo no adiabático no es igual a $U_f - U_i$* . Para que este resultado sea compatible con el principio de conservación de la energía, nos vemos obligados a deducir que ha existido transferencia de energía por medios *distintos de la realización de trabajo*. Esta energía, cuya transferencia entre el sistema y su entorno es necesaria para el cumplimiento del principio de conservación de la energía y que ha tenido lugar en virtud únicamente de la diferencia de temperatura entre el sistema y su entorno, es lo que anteriormente hemos llamado calor. Por consiguiente damos como definición *termodinámica* de calor la siguiente: *Cuando un sistema cuyo entorno se encuentra a distinta temperatura y sobre el cual puede realizarse trabajo experimenta un proceso, se denomina calor a la energía transferida por medios no mecánicos, y es igual a la diferencia entre la*

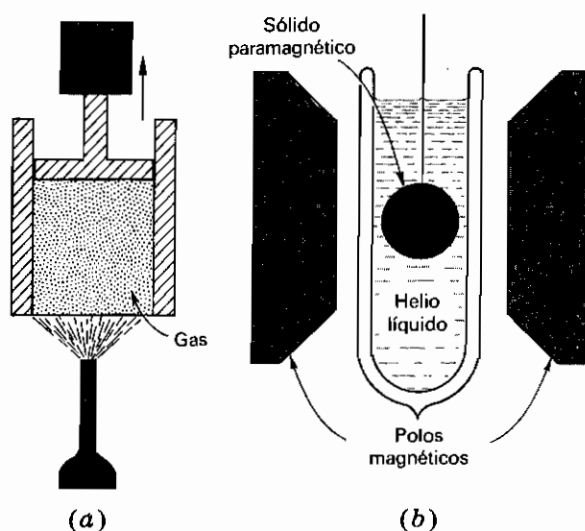


Figura 4.5. Procesos no adiabáticos.

variación de energía interna y el trabajo realizado. Designando esta diferencia por Q , que tiene

$$Q = U_f - U_i - (W),$$

o sea,

$$\boxed{U_f - U_i = Q + W} \quad (4-2)$$

en donde se ha adoptado como convenio que Q es positivo cuando penetra en el sistema y negativo cuando sale del mismo. La ecuación anterior constituye la *formulación matemática del primer principio de la termodinámica*.

Debe destacarse que la formulación matemática del primer principio contiene tres ideas afines: (1) la existencia de una función energía interna; (2) el principio de conservación de la energía; (3) la definición de calor como *energía* en tránsito en virtud de una diferencia de temperatura.

Pasaron muchos años hasta que se comprendió que el calor es energía. La primera evidencia realmente concluyente de que el calor no podía ser una sustancia la dio Benjamín Thompson, americano de Woburn, Massachusetts, quien más tarde llegó a ser el Conde Rumford de Baviera. En 1798, Rumford observó la elevación de temperatura de las virutas de bronce producidas en la perforación de cañones y dedujo que la causa del flujo de calor era el trabajo de perforación. Un año más tarde, Sir Humphry Davy intentó demostrar que dos trozos de hielo podrían fundirse por frotamiento mutuo. Su intención era demostrar que el calor es una forma de la energía, pero su experimento fue poco decisivo.

La idea de que el calor es una forma de energía fue relanzada en 1839 por un ingeniero francés, Séguin, y en 1842 por Mayer, médico alemán, pero ninguno de los dos realizó experiencias decisivas. Quedó para Joule, investigador independiente con laboratorio privado, durante el periodo de 1840 a 1849, el convencer al mundo mediante la realización de una serie de admirables experiencias acerca de la relación entre calor y trabajo y establecer de una vez para siempre la equivalencia de estas dos magnitudes. Von Helmholtz reconoció la excepcional importancia del trabajo de Joule y escribió, en 1847, una brillante comunicación aplicando las ideas de Joule a la fisicoquímica y la fisiología.

4.5. CONCEPTO DE CALOR

El calor es energía interna en tránsito. Fluye de una parte de un sistema a otra, o de un sistema a otro, en virtud únicamente de una diferencia de temperatura. Durante la transferencia no conocemos el proceso en conjunto, especialmente el estado final. Durante el proceso no se conoce el calor. La magnitud conocida durante el proceso es la velocidad de flujo de calor \dot{Q} , que es una función del tiempo. Por tanto, el calor es

$$Q = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{Q} d\tau$$

y sólo puede determinarse cuando ha transcurrido el tiempo $\tau_2 - \tau_1$. Únicamente después de cesado el flujo podemos referirnos al calor-energía interna transferida desde un sistema a una cierta temperatura a un sistema a temperatura menor.

Sería tan incorrecto referirse al «calor en un cuerpo» como lo sería hablar del «trabajo en un cuerpo». La realización de trabajo y el flujo de calor son métodos mediante los cuales se modifica la energía interna de un sistema. Es imposible separar o dividir la energía interna en una parte mecánica y otra térmica.

Hemos visto que, en general, el trabajo realizado sobre o por un sistema no es función de las coordenadas del sistema, sino que depende de la trayectoria por la cual dicho sistema pasa del estado inicial al estado final. Exactamente lo mismo se aplica al calor cedido o tomado de un sistema. Q no es función de las coordenadas termodinámicas, sino que depende de la trayectoria. Por consiguiente, una cantidad infinitesimal de calor es una diferencial inexacta y se representa mediante el símbolo δQ .

Imaginemos un sistema A en contacto térmico con un sistema B , estando ambos rodeados por paredes adiabáticas. Para el sistema A sólo,

$$U_f - U_i = Q + W;$$

y para el sistema B sólo,

$$U'_f - U'_i = Q' + W'.$$

Sumando obtenemos

$$(U_f + U'_f) - (U_i + U'_i) = Q + Q' + W + W'.$$

Puesto que $(U_f + U'_f) - (U_i + U'_i)$ es la variación de energía del sistema compuesto y $W + W'$ es el trabajo realizado por el sistema compuesto, se deduce que $Q + Q'$ es el calor transferido por el sistema compuesto. Como el sistema compuesto está rodeado por paredes adiabáticas,

$$Q + Q' = 0,$$

$$y \quad Q = -Q'. \quad (4-3)$$

En otras palabras, en condiciones adiabáticas, el calor perdido (o ganado) por el sistema A es igual al calor ganado (o perdido) por el sistema B .

4.6. FORMA DIFERENCIAL DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

Se denomina *proceso infinitesimal* un proceso que sólo implica variaciones infinitesimales de las coordenadas termodinámicas. Para tal proceso el primer principio se expresa

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta W.} \quad (4-4)$$

Si el proceso infinitesimal es cuasi-estático, dU y dW pueden expresarse únicamente en función de coordenadas termodinámicas. Un proceso infinitesimal cuasi-estático es aquel en el que el sistema pasa de un estado inicial de equilibrio a otro estado de equilibrio próximo.

Para un proceso infinitesimal cuasi-estático de un sistema hidrostático, el primer principio toma la forma

$$dU = dQ - P dV, \quad (4-5)$$

siendo U función de dos cualesquiera de las tres coordenadas y P , naturalmente, función de θ y V . Para cada uno de los otros sistemas simples puede escribirse una ecuación similar, como muestra la Tabla 4.1.

Para estudiar sistemas más complicados basta con sustituir dW en el primer principio por dos o más expresiones. Por ejemplo, en el caso de un sistema compuesto formado por dos partes hidrostáticas separadas por una pared diatérmica, podemos expresar dQ como sigue:

$$dQ = dU + P dV + P' dV', \quad (4-6)$$

mientras que para un gas paramagnético

$$dQ = dU + P dV - \mu_0 \mathcal{H} dM. \quad (4-7)$$

Los miembros de la derecha de las Ecuaciones (4-5), (4-6) y (4-7) se denominan *formas diferenciales pfaffianas*, y el tema de su integrabilidad es un problema importante y de interés que se estudiará posteriormente. Sin embargo, llegados a este punto vale la pena exponer una diferencia fundamental entre las Ecuaciones (4-5) y (4-6), con el objeto de justificar el énfasis, aparentemente indebido, en los sistemas de más de dos coordenadas independientes. Dado que el miembro de la izquierda en las Ecuaciones (4-5) y (4-6) representa una cantidad infinitesimal de calor dQ , y puesto que el calor

Tabla 4.1. Primer principio de la termodinámica aplicado a sistemas simples

Sistema	Primer principio	U es función de <i>dos cualesquiera</i> de las coordenadas
Sistema hidrostático	$dU = dQ - P dV$	P, V, θ
Alambre	$dU = dQ + \mathcal{F} dL$	\mathcal{F}, L, θ
Lámina superficial	$dU = dQ + \mathcal{S} dA$	\mathcal{S}, A, θ
Pila eléctrica	$dU = dQ + \mathcal{E} dZ$	\mathcal{E}, Z, θ
Sólido dieléctrico	$dU = dQ + E d\Pi$	E, Π, θ
Sólido paramagnético	$dU = dQ + \mu_0 \mathcal{H} dM$	\mathcal{H}, M, θ

transferido depende de la trayectoria, dQ es una diferencial inexacta y las formas diferenciales pfaffianas son diferenciales inexactas: Sin embargo, una diferencial inexacta puede hacerse a menudo exacta multiplicándola por una función, denominada *factor integrante*. La forma diferencial pfaffiana que representa la dQ de un sistema sencillo con dos coordenadas independientes tiene la propiedad matemática de que *siempre es posible encontrar un factor integrante*. Esto no es consecuencia de una ley de la naturaleza; es un resultado puramente matemático debido a la existencia de sólo dos coordenadas independientes.

Sin embargo, cuando existen tres o más coordenadas independientes la situación es enteramente distinta. En general, una forma diferencial pfaffiana con tres diferenciales *no* admite un factor integrante. Pero, debido a la existencia de una nueva ley de la naturaleza (el segundo principio de la termodinámica), la forma diferencial pfaffiana que representa dQ *tiene* factor integrante. Es una circunstancia muy notable el hecho de que el factor integrante para dQ en sistemas con un número *cualquiera* de variables independientes es *una función arbitraria sólo de la temperatura empírica*, y que es la misma función *para todos los sistemas*. Esto nos permite definir una temperatura termodinámica absoluta (o Kelvin), como se indica en el Capítulo 7.

4.7. CAPACIDAD CALORIFICA Y SU MEDIDA

Cuando un sistema absorbe calor puede o no tener lugar una variación de temperatura, dependiendo de la naturaleza del proceso. Si un sistema experimenta un cambio de temperatura de θ_i a θ_f durante la transferencia de Q unidades de calor, se define como *capacidad calorífica* media del sistema la razón

$$\frac{Q}{\theta_f - \theta_i}.$$

Si tanto Q como $(\theta_f - \theta_i)$ se hacen pequeños, esta razón tiende hacia el valor instantáneo de la *capacidad calorífica* C :

$$C = \lim_{\theta_f \rightarrow \theta_i} \frac{Q}{\theta_f - \theta_i},$$

$$C = \frac{dQ}{d\theta}.$$

(4-8)

Al estudiar magnitudes extensivas (véase Sección 2.13), tales como el volumen o la energía interna, conviene a menudo dividir por la masa de la muestra y especificar el volumen por unidad de masa o la energía interna por

unidad de masa. Estas magnitudes se denominan magnitudes *específicas*, significando este adjetivo «por unidad de masa». La capacidad calorífica es una magnitud extensiva, y la «capacidad calorífica específica», abreviadamente «calor específico», se mide en $\text{J/kg} \cdot \text{K}$ o $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$. Cuando se comparan capacidades caloríficas específicas de diferentes sustancias, no aparecen regularidades importantes. Sin embargo, cuando se utiliza una *unidad de sustancia* (masa diferente para cada sustancia diferente) denominada *un mol*, se encuentran admirables regularidades (que se interpretarán en el Capítulo 9).

Un mol se define como la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales (moléculas, átomos, iones, etc.) como átomos hay en 0.012 kg de carbono-12. Este número de átomos de carbono-12 se denomina número de Avogadro N_A y es igual a 6.023×10^{23} partículas/mol. Si la masa de un átomo es m , la masa de un mol de átomos es mN_A . Esta cantidad, la *masa molar*, es lo que anteriormente se llamaba «peso molecular». Representando la masa molar por la mayúscula \mathcal{M} , tenemos

$$\mathcal{M} = mN_A,$$

y el número de moles n viene dado por

$$n = \frac{\text{masa total}}{\mathcal{M}}.$$

Si C es la capacidad calorífica de n moles, la *capacidad calorífica molar* c es

$$c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{d\theta}$$

y se mide en $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ o $\text{kJ/kmol} \cdot \text{K}$.

La capacidad calorífica puede ser negativa, cero, positiva o infinita, dependiendo del proceso que experimenta el sistema durante la transferencia de calor. Sólo tiene un valor definido para un proceso definido. En el caso de un sistema hidrostático, la razón $dQ/d\theta$ tiene un valor único cuando se mantiene constante la presión. En estas condiciones, C se denomina *capacidad calorífica a presión constante* y se representa por C_p , siendo

$$C_p = \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_p. \quad (4-9)$$

En general, C_p es función de P y θ . De forma similar, la capacidad calorífica a *volumen constante* es

$$C_v = \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_v, \quad (4-10)$$

que depende de V y θ . En general, C_p y C_v son distintas. Ambas serán ampliamente estudiadas a lo largo del libro. Cada sistema simple tiene sus propias capacidades caloríficas, como muestra la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Capacidades caloríficas de sistemas simples

Sistema	Capacidades caloríficas	Símbolo
Hidrostático	A presión constante	C_P
	A volumen constante	C_V
Lineal	A tensión constante	C_σ
	A longitud constante	C_L
Superficial	A tensión superficial constante	C_λ
	A área constante	C_A
Eléctrico	A fem constante	$C_\mathcal{E}$
	A carga constante	C_Z
Dieléctrico	A campo eléctrico constante	G_E
	A polarización constante	G_n
Magnético	A campo magnético constante	$C_{\mathcal{H}}$
	A imanación constante	C_M

Cada capacidad es función de dos variables. Sin embargo, dentro de un pequeño intervalo de variación de estas coordenadas la capacidad calorífica puede considerarse prácticamente constante. Muy a menudo, una capacidad calorífica puede igualarse a otra sin mucho error. Así, la C_V de un sólido paramagnético es, a veces, muy aproximadamente igual a C_P .

La medida de la capacidad calorífica de los sólidos constituye uno de los trabajos experimentales más importantes de la física moderna, porque los valores numéricos de la capacidad calorífica proporcionan uno de los medios más directos de comprobar los cálculos de los físicos teóricos y de decidir sobre la validez de las hipótesis que constituyen algunas de las teorías modernas. Casi invariablemente se utiliza un método eléctrico de medida. Si alrededor de una muestra cilíndrica de sustancia se arrolla una resistencia y se toma como sistema el conjunto de resistencia y muestra, la energía eléctrica disipada en la resistencia se interpreta como trabajo. Sin embargo, cuando no se incluye la resistencia como parte del sistema la energía disipada en la resistencia y que fluye hacia la muestra en virtud de la diferencia de temperatura (aunque sea pequeña) entre ellos se designa como calor. A menudo la resistencia se denomina *bobina de calentamiento*. Si la intensidad en la resistencia es I y la diferencia de potencial entre sus extremos es \mathcal{E} , el calor dQ que cede la bobina de calentamiento durante un tiempo $d\tau$ es

$$dQ = \mathcal{E} I d\tau.$$

Si \mathcal{E} se mide en voltios, I en amperios y τ en segundos, el calor se expresará en julios. La forma, tamaño y construcción del calorímetro, bobinas de calentamiento, termómetros, etc., dependen de la naturaleza del material a

estudiar y del intervalo de temperatura deseado. Es imposible describir un calorímetro que satisfaga todas las exigencias. En general, la medida de cualquier capacidad calorífica es un problema de investigación que exige todo el ingenio de un físico o fisicoquímico entrenado, los medios de un buen taller-laboratorio y la destreza de un experto soplador de vidrio.

En calorimetría moderna, particularmente en el caso de sólidos a bajas temperaturas, la muestra se suspende mediante finos hilos de nailon o de algún otro material mal conductor en un recinto en el que se ha hecho un vacío elevado. Se arrolla sobre la muestra una bobina de calentamiento y se coloca, dentro de un pequeño orificio practicado para tal fin, un termopar o un termómetro de resistencia (de platino, carbono o germanio, según el intervalo de temperatura). Los cables de conexión utilizados para el calentador, para el termómetro y para la diferencia de potencial entre los extremos de éste son muy finos con el fin de evitar que haya mucha transferencia de calor entre la muestra y su entorno. Se mide en función del tiempo la temperatura de la muestra; cuando se representa como indica la Figura 4.6, se obtiene la recta AB , denominada «período previo». En el instante correspondiente al punto B , se cierra un interruptor y se establece una corriente en el calentador al mismo tiempo que se pone en marcha un cronómetro eléctrico. Al cabo de un corto intervalo de tiempo $\Delta\tau$, se abre el interruptor y se pasa el cronómetro. De nuevo se mide la temperatura en función del tiempo y su representación da lugar a la recta DE , denominada «período posterior», en la Figura 4.6.

Por lo general, no se realiza ninguna lectura de temperatura ni de tiempo mientras funciona el cronómetro, esto es, desde B a D . Se traza una vertical que pase por el centro C de la recta BD y se prolongan las rectas de «período

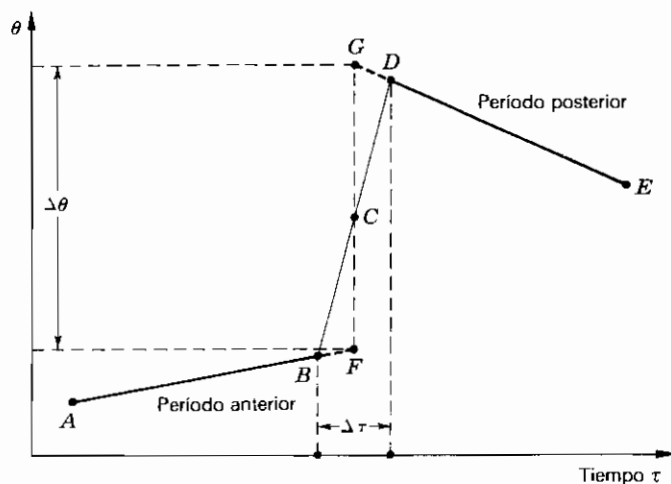


Figura 4.6. Gráfica de la temperatura en función del tiempo para la medición de la capacidad calorífica.

previo» y «período posterior» hasta cortar a dicha vertical en F y G . La capacidad calorífica molar c a la temperatura correspondiente al punto C viene dada entonces por

$$c = \frac{\mathcal{E} I \Delta \tau}{n \Delta \theta}.$$

A veces $\Delta \theta$ tiene un valor tan pequeño como 0.01 grado. En rigor, el gráfico de la Figura 4.6 no es una representación de θ en función de τ , sino de la resistencia R' en función de τ , y mediante un potenciómetro registrador resulta posible el trazado automático de toda la curva R' . Si a partir de los gráficos del registrador se leen muchos valores de R' y de $\Delta R'$, con la ayuda de una calculadora se obtienen los correspondientes valores de θ , $\Delta \theta$ y c .

4.8. CAPACIDAD CALORIFICA DEL AGUA; LA CALORIA

Cuando, a mediados del siglo XVIII, se expuso por primera vez el tema de la calorimetría, las medidas se limitaban al intervalo de temperatura comprendido entre los puntos de solidificación y ebullición del agua. La unidad de calor que se encontró más adecuada se denominó *caloría* y se definió como la cantidad de calor necesaria para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de agua. Para medir la cantidad de calor transferida entre un sistema y cierta cantidad de agua, solamente era necesario hacer dos mediciones: la de la masa de agua y la de la variación de su temperatura. Posteriormente, al realizar medidas más precisas y correcciones más esmeradas, se descubrió que el calor necesario para pasar un gramo de agua de 0 a 1°C era diferente, por ejemplo, del calor necesario para aumentar su temperatura de 30 a 31°C. Entonces se definió la *caloría* como el calor necesario para aumentar la temperatura de 14.5 a 15.5°C (*caloría a 15 grados*).

La cantidad de trabajo que debía disiparse en el agua —ya fuera manteniendo una corriente eléctrica en una resistencia sumergida en ella o agitándola de forma irregular— por unidad de masa de la misma para pasar de 14.5 a 15.5°C se denominó *equivalente mecánico del calor*, que resultó ser 4.1860 J/cal. En la década de 1920 se admitió que la medida de este equivalente mecánico del calor era realmente una medida del calor específico del agua, utilizando como unidad de calor el julio. Dado que el calor es una forma de energía y el julio es una unidad universal de energía, la *caloría* pareció superflua. En consecuencia, en una extensa e importante colección de tablas de constantes físicas publicada por entonces, que se denominaron «International Critical Tables», todas las magnitudes térmicas, tales como capacidades caloríficas específicas y molares, se expresaron en julios. Esta decisión resultó ser algo prematura. Los físicos y químicos preferían utilizar la *caloría*, e incluso cuando se utilizó el método calorimétrico eléctrico y las

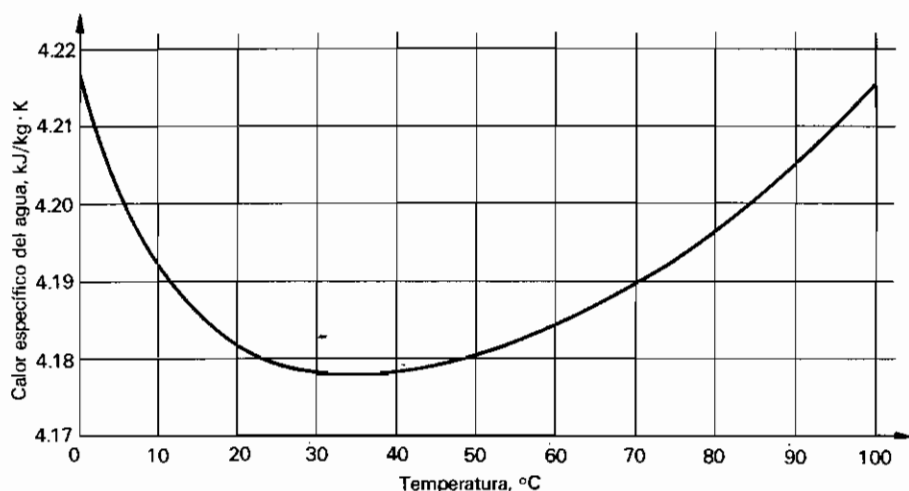


Figura 4.7. Calor específico del agua.

magnitudes térmicas se midieron realmente en julios, los resultados se pasaron después a calorías.

Actualmente la caloría está siendo abandonada entre los físicos y químicos, y todas las magnitudes térmicas se expresan en julios, al menos a temperaturas muy bajas o muy altas, a las cuales no se utiliza agua, sino métodos eléctricos exclusivamente. No hay equivalente mecánico del calor, pero en su lugar está el calor específico del agua, expresado en $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$, cuya variación con la temperatura en el intervalo de 0 a 100°C está representado en la Figura 4.7.

4.9. ECUACIONES PARA UN SISTEMA HIDROSTATICO

La formulación matemática del primer principio para un sistema hidrostático es

$$\delta Q = dU + P dV,$$

siendo U función de dos cualesquiera de las coordenadas P , V y θ . Eligiendo θ y V se tiene

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta dV.$$

Por tanto, la expresión del primer principio se convierte en

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + P \right] dV. \quad (4-11)$$

Dividiendo por $d\theta$ obtenemos

$$\frac{dQ}{d\theta} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + P \right] \frac{dV}{d\theta}. \quad (4-12)$$

Esta ecuación se cumple para *todo* proceso que implique cambios cualesquiera, $d\theta$ y dV , de temperatura y volumen.

(a) Si V es constante, $dV=0$, y

$$\left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V.$$

Pero el término de la izquierda es, por definición, la capacidad calorífica C_V a volumen constante; por tanto,

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V}. \quad (4-13)$$

Si U se calcula por medios matemáticos haciendo hipótesis especiales acerca de los átomos de una sustancia particular, uno de los primeros métodos de comprobación de estas hipótesis consiste en derivar U respecto a θ , a V constante y comparar el resultado con el valor de C_V medido experimentalmente.

(b) Si P es constante, la Ecuación (4-12) se convierte en

$$\left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + P \right] \left(\frac{dV}{d\theta} \right)_P.$$

Pero, por definición, $(dQ/d\theta)_P = C_P$ y también $(\partial V/\partial \theta)_P = V\beta$. Por tanto,

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + P \right] V\beta,$$

$$\text{o sea,} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta = \frac{C_P - C_V}{V\beta} - P. \quad (4-14)$$

Aunque esta ecuación no es importante en esta forma, es un buen ejemplo de ecuación que relaciona una magnitud $(\partial U/\partial V)_\theta$, que generalmente no se mide, con magnitudes medibles como C_P , C_V y β .

4.10. FLUJO CUASI-ESTATICO DE CALOR; FUENTE DE CALOR

En el Capítulo 3 se vio que un proceso producido por una fuerza finita, no equilibrada, va acompañado de fenómenos tales como turbulencia y acelera-

ción, que no pueden estudiarse utilizando coordenadas termodinámicas referentes al sistema en conjunto. Se da una situación similar cuando existe una diferencia finita entre la temperatura de un sistema y la de su entorno. Se produce en el sistema una distribución no uniforme de temperatura, y el cálculo de esta distribución y su variación con el tiempo es la mayoría de las veces un complicado problema matemático. Sin embargo, durante un proceso cuasi-estático la diferencia entre la temperatura del sistema y la de su entorno es infinitesimal. En consecuencia, la temperatura del sistema es uniforme en todo él en cualquier instante, y sus variaciones son infinitamente lentas. El flujo de calor también es infinitamente lento y puede calcularse de forma sencilla en función de coordenadas termodinámicas referidas al sistema en conjunto.

Supongamos que un sistema se encuentra en buen contacto térmico con un cuerpo de masa muy grande y que tiene lugar un proceso cuasi-estático. Si la masa es suficientemente grande, un flujo finito de calor durante este proceso no producirá cambio apreciable en la temperatura del cuerpo. Por ejemplo, un cubito de hielo de tamaño ordinario arrojado al océano no provocará un descenso de la temperatura de éste. Ningún flujo ordinario de calor hacia la atmósfera producirá una elevación de la temperatura del aire atmosférico. El océano y la atmósfera constituyen ejemplos aproximados de un cuerpo ideal denominado *fuentes de calor*. *Una fuente de calor es un cuerpo de masa tan grande que puede absorber o ceder una cantidad ilimitada de calor sin experimentar cambio apreciable de su temperatura ni de cualquier otra coordenada termodinámica*. No ha de entenderse que no hay variación en las coordenadas termodinámicas de una fuente de calor cuando absorbe o cede una cantidad finita de calor. Existe una variación, pero es extraordinariamente pequeña, demasiado pequeña para ser medida. En otras palabras: en cualquier pequeña unidad de masa, todo cambio de una propiedad física es infinitesimal, pero en una fuente de calor existe un número infinito de tales unidades de masa.

Todo proceso cuasi-estático de un sistema en contacto con una fuente de calor sólo puede ser isotérmico. Para describir un flujo cuasi-estático de calor, que suponga una variación de temperatura, se podría concebir un sistema puesto en contacto sucesivamente con una serie de fuentes. Así, si imaginamos una serie de fuentes, cuyas temperaturas cubran el intervalo de θ_i a θ_f , puestas sucesivamente en contacto con un sistema a presión constante de capacidad calorífica C_p de tal modo que la diferencia de temperatura entre el sistema y la fuente con la que está en contacto sea infinitesimal, el flujo de calor será cuasi-estático y puede calcularse como sigue: por definición,

$$C_p = \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_p,$$

y, por tanto,

$$Q_p = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_p d\theta.$$

Por ejemplo, el calor absorbido por el agua de una serie de fuentes cuyas temperaturas varían de θ_i a θ_f , en un proceso isobárico cuasi-estático es

$$Q_P = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_P d\theta.$$

Si se supone que la capacidad calorífica C_P permanece prácticamente constante,

$$Q_P = C_P(\theta_f - \theta_i).$$

Para un proceso isocórico cuasi-estático

$$Q_V = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_V d\theta.$$

Consideraciones similares son válidas para otros sistemas y otros procesos cuasi-estáticos.

4.11. CONDUCCION DEL CALOR

Cuando se mantienen a temperaturas diferentes dos partes de un cuerpo y se mide la temperatura de cada pequeño elemento de volumen de la sustancia interpuesta entre ambas, la experiencia muestra una distribución continua de temperatura. El transporte de energía entre elementos de volumen adyacentes, en virtud de la diferencia de temperatura entre ellos, se denomina *conducción del calor*. La ley fundamental de la conducción del calor es una generalización de los resultados de las experiencias acerca del flujo lineal de calor a través de una placa, perpendicularmente a las caras. Se da a un trozo de material la forma de una placa de espesor Δx y área A . Una cara se mantiene a la temperatura θ y la otra a $\theta + \Delta\theta$. Se mide la cantidad Q de calor que fluye, perpendicularmente a las caras, en un tiempo τ . La experiencia se repite con otras placas del mismo material, pero con valores diferentes de Δx y A . Los resultados de tales experiencias demuestran que, para un valor dado de $\Delta\theta$, Q es proporcional al tiempo y al área. Asimismo, para un tiempo y área dados, Q es proporcional al cociente $\Delta\theta/\Delta x$, siempre que tanto $\Delta\theta$ como Δx sean pequeños. Estos resultados pueden escribirse de la forma:

$$\frac{Q}{\tau} \propto A \frac{\Delta\theta}{\Delta x},$$

que es sólo aproximada si $\Delta\theta$ y Δx son finitos, pero resulta rigurosamente cierta en el límite cuando $\Delta\theta$ e Δx tienden a cero. Si generalizamos este resultado para una placa de espesor infinitesimal dx , a través de la cual existe

una diferencia de temperatura $d\theta$, e introducimos una constante de proporcionalidad K , la ley fundamental de la conducción del calor se expresa así

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{d\tau} = -KA \frac{d\theta}{dx} \quad (4-15)$$

La derivada $d\theta/dx$ se denomina *gradiente de temperatura*. El signo menos se introduce para que el sentido positivo del flujo de calor coincida con el sentido positivo de x . Pues para que el calor fluya en el sentido positivo de x , éste debe ser el sentido de disminución de θ . K se denomina *conductividad térmica*. Una sustancia con gran conductividad térmica se dice que es un *conductor térmico*, y un *aislante térmico* es aquella con un valor pequeño de K . En la próxima sección se demostrará que el valor numérico de K depende de cierto número de factores, uno de los cuales es la temperatura. Por tanto, a los distintos elementos de volumen de un material conductor les pueden corresponder conductividades térmicas diferentes. Sin embargo, si la diferencia de temperatura entre las partes de un cuerpo es pequeña, K puede considerarse prácticamente constante en todo él. En los problemas prácticos se admite, usualmente, esta simplificación.

4.12. CONDUCTIVIDAD TERMICA

Si la sustancia objeto de estudio es un metal, se le da forma de barra y uno de los extremos se calienta eléctricamente mientras el otro se enfría por medio de una corriente de agua. Se aísla térmicamente la superficie de la barra y se calcula la pérdida de calor a través del aislamiento restando el flujo de calor que recibe el agua por unidad de tiempo de la potencia eléctrica suministrada. En la mayoría de los metales, la pérdida de calor por la superficie es muy pequeña comparada con la que fluye a través de la barra. La temperatura se mide con termopares adecuados situados en dos lugares separados por una distancia L , y la ecuación

$$K = \frac{L}{A(\theta_1 - \theta_2)} \dot{Q}$$

es la que se utiliza para determinar la conductividad térmica media en el intervalo de temperaturas dado. Si $\theta_1 - \theta_2$ es pequeño, K es prácticamente igual a la conductividad térmica a la temperatura media. Las unidades de K son $\text{W/m} \cdot \text{K}$.

Si la sustancia que debe investigarse no es un metal, se le da la forma de un disco delgado o plancha y se utiliza el mismo método general. La sustancia se encuentra contenida entre dos bloques de cobre, uno de los cuales se calienta eléctricamente mientras el otro se enfría con agua corriente. El contacto térmico entre los bloques de cobre y la sustancia se mejora

untándolos con glicerina. En la mayoría de casos, la velocidad a la que se suministra calor es casi igual a la velocidad de su cesión al agua, demostrando que la pérdida de calor a través de los bordes es muy pequeña.

La experiencia demuestra que la conductividad térmica de un metal es extraordinariamente sensible a las impurezas. El menor indicio de arsénico en el cobre reduce su conductividad térmica a la tercera parte. El valor de K también resulta afectado por un cambio de la estructura interna producido por un calentamiento continuado o por un gran aumento de la presión. Sin embargo, no tienen lugar variaciones apreciables del valor de K de sólidos y líquidos por la acción de cambios moderados de presión. La licuación ocasiona siempre una disminución de la conductividad térmica, y ésta en un líquido aumenta, generalmente, al aumentar la temperatura. Los sólidos no metálicos se comportan de forma análoga a la de los líquidos. A temperaturas ordinarias, éstos son malos conductores del calor; en general, su conductividad térmica aumenta al elevar la temperatura. Sin embargo, en el dominio de las bajas temperaturas el comportamiento es muy distinto, como indica la Figura 4.8, en la que se puede ver que la conductividad térmica del zafiro se

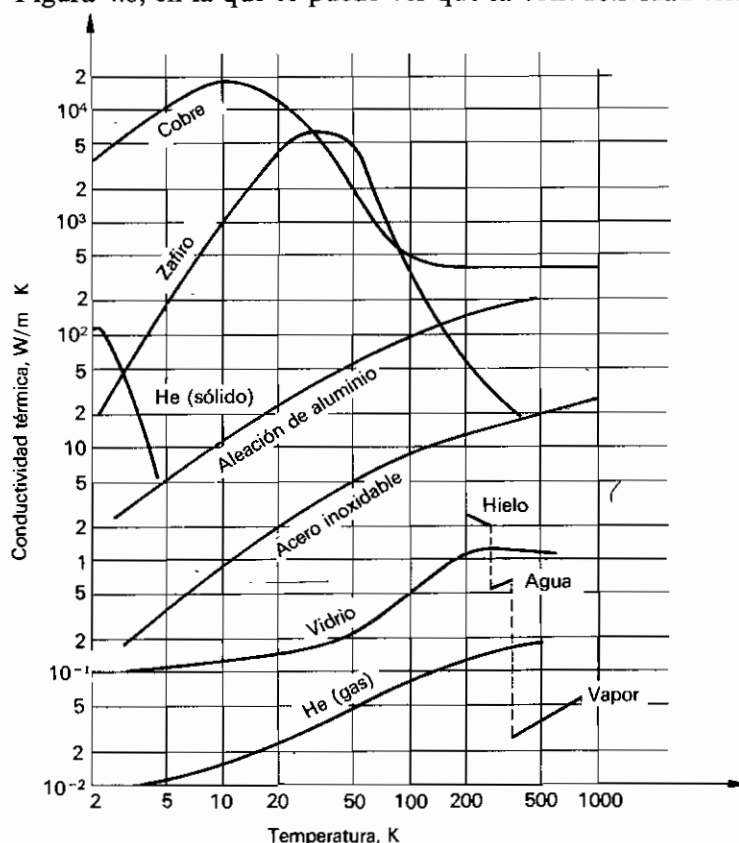


Figura 4.8. Curvas típicas que muestran la variación de la conductividad térmica con la temperatura. (R. L. Powell, *AIP Handbook*, McGraw-Hill, 1972.)

eleva hasta un máximo por encima de $5000 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ a 30 K (cuatro veces la conductividad de la plata a la temperatura ambiente). La conductividad térmica de algunos metales permanece casi constante dentro de un amplio intervalo de temperaturas. Así, la plata, cobre y oro tienen conductividades térmicas que permanecen prácticamente constantes en el intervalo de temperaturas de 100 a 1000 K . Como regla general, la conductividad térmica de los metales aumenta al descender la temperatura, hasta alcanzar un máximo. Una reducción posterior de la temperatura ocasiona un descenso hacia cero, como muestra la Figura 4.8 para el caso del cobre.

Los gases son, con mucho, los peores conductores del calor. A presiones superiores a cierto valor, que depende de la naturaleza del gas y de las dimensiones del recipiente, la conductividad térmica es independiente de la presión. En las condiciones usuales en un laboratorio esta presión límite es considerablemente inferior a la atmosférica. La conductividad térmica de un gas aumenta siempre al elevar la temperatura, como pone de manifiesto la Figura 4.8.

4.13. CONVECCION DEL CALOR

Se denomina *corriente de convección* a una corriente de líquido o gas que absorbe calor en un lugar y luego se desplaza hacia otro donde se mezcla con una porción más fría del fluido cediendo calor. Si la causa del movimiento del fluido es la diferencia de densidad que acompaña a la diferencia de temperatura, el fenómeno se conoce como *convección natural*. Si el movimiento del fluido es debido a la acción de una bomba o un ventilador, recibe el nombre de *convección forzada*.

Consideremos un fluido en contacto con una pared plana o curva cuya temperatura es superior a la de la masa principal del fluido. Aunque el fluido esté en movimiento, hay una capa relativamente delgada de éste, cuyo espesor depende de las características del movimiento de la masa fluida, que se encuentra estancada junto a la pared. Cuanto más turbulento es el movimiento, más delgada es dicha capa. El calor se transmite de la pared al fluido por una combinación de conducción a través de dicha capa y convección en el fluido. Prescindiendo de la transmisión por radiación (que debe considerarse independientemente), podemos definir un coeficiente de convección h que incluye el efecto combinado de la conducción a través de la citada capa y de la convección en el fluido. Así

$$\dot{Q} = hA \Delta\theta, \quad (4-16)$$

siendo \dot{Q} la velocidad de transferencia de calor por convección, A el área de la pared y $\Delta\theta$ o Δt la diferencia de temperaturas entre la superficie de la pared y la masa de fluido. El problema fundamental de la convección del calor es encontrar el valor de h que resulta adecuado en cada caso particular.

La experiencia demuestra que el coeficiente de convección depende de los siguientes factores:

1. De que la pared sea plana o curva.
2. De que la pared sea horizontal o vertical.
3. De si el fluido en contacto con la pared es líquido o gas.
4. De la densidad, viscosidad, calor específico y conductividad térmica del fluido.
5. De que la velocidad del fluido sea lo bastante pequeña para que el régimen sea laminar o suficientemente grande para provocar régimen turbulento.
6. De si se produce evaporación, condensación o se forman incrustaciones.

Dado que las propiedades físicas del fluido dependen de la temperatura y la presión, es evidente que el cálculo riguroso de un coeficiente de convección adecuado a una pared y fluido dados es un problema enormemente complicado. Sólo en años recientes, gracias al análisis dimensional, se han obtenido soluciones del problema suficientemente buenas para fines prácticos. Tal análisis proporciona una expresión para h que contiene las propiedades físicas y velocidad del fluido junto a constantes y exponentes desconocidos que se determinan experimentalmente.

4.14. RADIACION TERMICA; CUERPO NEGRO

Una sustancia puede ser estimulada para emitir radiación electromagnética de varios modos:

1. Un conductor eléctrico que transporta corriente alterna de alta frecuencia emite ondas de radio.
2. Un sólido o líquido caliente emite radiación térmica.
3. Un gas en el que se produce una descarga eléctrica puede emitir radiación visible o ultravioleta.
4. Una lámina metálica bombardeada con electrones rápidos emite rayos X.
5. Una sustancia cuyos átomos son radiactivos emite rayos γ .
6. Una sustancia expuesta a la radiación de una fuente externa puede emitir radiación fluorescente.

Todas estas radiaciones son ondas electromagnéticas, que difieren sólo en la longitud de onda. En esta sección nos ocuparemos solamente de la radiación térmica, es decir, de la radiación emitida por un sólido, un líquido o un gas en virtud de su temperatura. Si la radiación térmica se dispersa mediante un prisma adecuado, se obtiene un espectro continuo. La distribución de energía entre las distintas longitudes de onda es tal que, a temperaturas inferiores a unos 500°C , la mayor parte de la energía corresponde a las ondas infrarrojas; a temperaturas mayores se emite algo de

radiación visible. En general, cuanto mayor es la temperatura de un cuerpo, mayor es la energía total emitida.

La pérdida de energía debida a la emisión de radiación térmica puede compensarse de diversos modos. El cuerpo emisor puede ser por sí mismo un manantial de energía, tal como el sol; o puede haber un suministro constante de energía eléctrica desde el exterior, como en el caso del filamento de una lámpara eléctrica. También puede suministrarse energía por conducción de calor o por realización de trabajo sobre el cuerpo emisor. En ausencia de estos tipos de suministro, la única forma en la que un cuerpo puede recibir energía es por absorción de radiación procedente de los cuerpos de su entorno. En el caso de un cuerpo rodeado por otros, su energía interna permanecerá constante si su velocidad de emisión de energía radiante es igual a su velocidad de absorción.

La experiencia demuestra que la velocidad a la cual un cuerpo emite energía radiante depende de la temperatura y de la naturaleza de la superficie. La potencia radiante total emitida por unidad de superficie se denomina *emitancia radiante* del cuerpo. Así, por ejemplo, la emitancia radiante del volframio a 2177°C es 500 kW/m^2 . Cuando la radiación térmica incide sobre un cuerpo igualmente en todas direcciones se dice que es *isótropa*. Parte de la radiación puede ser absorbida, parte reflejada y parte transmitida. En general, la fracción de radiación incidente isótropa de todas las longitudes de onda que es absorbida depende de la temperatura y de la naturaleza de la superficie del cuerpo absorbente. Esta fracción se denomina *coeficiente de absorción*. A 2477°C el coeficiente de absorción del volframio es 0.25 aproximadamente. Resumiendo:

Emitancia radiante = \mathcal{E} = potencia radiante total emitida por unidad de área.

Coeficiente de absorción = α = fracción de la energía total de la radiación isótropa que es absorbida.

Existen algunas sustancias, tales como el negro de humo, cuyo coeficiente de absorción es casi la unidad. A efectos teóricos resulta útil imaginar una sustancia ideal capaz de absorber toda la radiación térmica que incide sobre ella. Tal sustancia se denomina *cuerpo negro*. Designando mediante el subíndice B el cuerpo negro, se tiene

$$\alpha_B = 1.$$

Una excelente aproximación del cuerpo negro se consigue mediante una cavidad cuyas paredes interiores se mantienen a temperatura uniforme y que comunica con el exterior por medio de un orificio cuyo diámetro es pequeño comparado con las dimensiones de la cavidad. Cualquier radiación que penetre por el orificio es en parte absorbida y en parte reflejada de modo difuso un gran número de veces en las paredes interiores, saliendo, finalmente, sólo una fracción despreciable de ella por el orificio. *Esto se cumple independientemente de los materiales que formen las paredes interiores.*

Análogamente, la radiación emitida por las paredes interiores es absorbida y reflejada de modo difuso un gran número de veces, de modo que la cavidad está llena de radiación isótropa. Definamos como *irradiación* dentro de la cavidad a la energía radiante que incide por unidad de tiempo sobre la unidad de área de cualquier superficie interior de la cavidad. Supongamos que se introduce dentro de la cavidad un cuerpo negro cuya temperatura es la misma que la de las paredes. Entonces, designando por H la irradiación*,

$$\text{Potencia radiante absorbida por unidad de área} = \alpha_B H = H,$$

y $\text{Potencia radiante emitida por unidad de área} = \mathcal{E}_B.$

Dado que la temperatura del cuerpo negro permanece constante, la velocidad de absorción de energía debe ser igual a la de emisión; por tanto,

$$\boxed{H = \mathcal{E}_B}, \quad (4-17)$$

o sea, *la irradiación dentro de una cavidad cuyas paredes están a la temperatura θ es igual a la emitancia radiante de un cuerpo negro a la misma temperatura.* Por esta razón, la radiación dentro de una cavidad se denomina *radiación del cuerpo negro*. Tal radiación se estudia permitiendo que una pequeña cantidad escape por un pequeño orificio que conduce a la cavidad. Puesto que H es independiente de los materiales de las paredes interiores, se deduce que *la emitancia radiante de un cuerpo negro es función únicamente de la temperatura.*

4.15. LEY DE KIRCHHOFF; CALOR RADIADO

La emitancia radiante de un cuerpo no negro depende tanto de la naturaleza de su superficie como de la temperatura, según una sencilla ley que podemos deducir como sigue: Supongamos que dentro de una cavidad cuyas paredes interiores están a la temperatura θ , y donde la irradiación es H , se introduce un cuerpo no negro a la misma temperatura, de emitancia \mathcal{E} y coeficiente de absorción α . Entonces,

$$\text{Potencia radiante absorbida por unidad de área} = \alpha H,$$

y $\text{Potencia radiante emitida por unidad de área} = \mathcal{E}.$

Dado que el cuerpo no negro está en equilibrio,

$$\mathcal{E} = \alpha H.$$

* En los libros que tratan de la radiación electromagnética el flujo radiante saliente de una superficie es la emitancia radiante (símbolo: M) y el flujo radiante incidente sobre una superficie es la irradiación (símbolo: E). Nosotros adoptamos los símbolos \mathcal{E} y H para evitar la confusión con la imanación y la intensidad de campo eléctrico.

Pero, según la Ecuación (4-17), $H = \mathcal{E}_B$; por tanto,

$$\mathcal{E} = \alpha \mathcal{E}_B, \quad (4-18)$$

o sea, la emitancia radiante de cualquier cuerpo, a cualquier temperatura, es igual a una fracción de la emitancia radiante de un cuerpo negro a aquella temperatura, siendo esta fracción el coeficiente de absorción a dicha temperatura.

Esta ecuación, conocida como *ley de Kirchhoff*, demuestra que el coeficiente de absorción de un cuerpo puede determinarse experimentalmente midiendo la emitancia radiante del mismo y dividiéndola por la de un cuerpo negro a la misma temperatura. La Tabla 4.3 da valores del coeficiente de absorción de varias superficies, medidos de este modo. Debe hacerse notar que los valores del coeficiente de absorción tabulados se refieren a la radiación térmica correspondiente a la temperatura que figura en la columna 1. Así, el coeficiente de absorción del hielo no es 0.97 para la radiación visible, sino para las ondas infrarrojas largas que corresponden a la materia a 0°C.

Debe observarse que la palabra «calor» todavía no ha aparecido. Si existe una diferencia de temperatura entre un cuerpo y su entorno, el cuerpo pierde en un intervalo de tiempo dado una cantidad de energía interna igual a la

Tabla 4.3. Coeficientes de absorción de varias superficies, recopilados por Hottel

(Los valores correspondientes a temperaturas intermedias se pueden obtener por interpolación lineal)

Material	Intervalo de temperatura, °C	Coeficiente de absorción
Metales pulidos:		
Aluminio	250– 600	0.039–0.057
Latón	250– 400	0.033–0.037
Cromo	50– 550	0.08 –0.26
Cobre	100	0.018
Hierro	150–1000	0.05 –0.37
Níquel	20– 350	0.045–0.087
Cinc	250– 350	0.045–0.053
Filamentos:		
Molibdeno	750–2600	0.096–0.29
Platino	30–1200	0.036–0.19
Tántalo	1300–3000	0.19 –0.31
Volframio	30–3300	0.032–0.35
Otros materiales:		
Asbesto	40– 350	0.93 –0.95
Hielo (húmedo)	0	0.97
Negro de humo	20– 350	0.95
Goma (gris)	25	0.86

energía radiada menos la energía absorbida, mientras que el entorno gana una cantidad de energía interna igual a la energía absorbida menos la radiada. La ganancia de uno es igual a la pérdida del otro. *La ganancia o pérdida de energía interna, igual a la diferencia entre las energías de la radiación térmica absorbida y radiada, se denomina calor.* Este enunciado está de acuerdo con la primera definición de calor, ya que la ganancia o pérdida de energía por radiación y absorción tendrá lugar *sólo si existe una diferencia de temperatura* entre un cuerpo y su entorno. Si las dos temperaturas son iguales, no existen ganancia o pérdida netas de energía interna ni por parte del cuerpo ni del entorno y, por tanto, no hay transferencia de calor.

Imaginemos una cavidad cuyas paredes interiores se mantienen a temperatura constante θ_w . Supongamos que dentro de la cavidad se coloca un cuerpo no negro a la temperatura θ distinta de la de las paredes. Si el cuerpo es pequeño comparado con el tamaño de la cavidad, las características de la radiación dentro de ésta no se verán afectadas apreciablemente por su introducción. Sea H , como antes, la irradiación dentro de la cavidad y \mathcal{E} y α , respectivamente, la emitancia radiante y el coeficiente de absorción del cuerpo. Entonces, como antes,

$$\text{Potencia radiante absorbida por unidad de área} = \alpha H$$

$$\text{y} \quad \text{Potencia radiante emitida por unidad de área} = \mathcal{E};$$

pero ahora *estas dos velocidades no son iguales*. La diferencia entre ambas es el calor transferido por radiación, por segundo y por unidad de área. Si dQ es el calor transferido en el tiempo $d\tau$ a todo el cuerpo cuya área es A , entonces

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{d\tau} = A(\alpha H - \mathcal{E}), \quad (4-19)$$

donde debe recordarse que α y \mathcal{E} se refieren a la temperatura θ y H a la temperatura θ_w . Ahora bien,

$$H = \mathcal{E}_B(\theta_w),$$

$$\text{y} \quad \mathcal{E} = \alpha \mathcal{E}_B(\theta).$$

$$\text{Por tanto,} \quad \dot{Q} = A\alpha[\mathcal{E}_B(\theta_w) - \mathcal{E}_B(\theta)], \quad (4-20)$$

o sea, que la velocidad de transferencia de calor por radiación es proporcional a la diferencia entre las emitancias radiantes de un cuerpo negro a las dos temperaturas en cuestión.

4.16. LEY DE STEFAN-BOLTZMANN

Las primeras medidas del calor transmitido por radiación entre un cuerpo y su entorno fueron realizadas por Tyndall. Basándose en estas experiencias, dedujo Stefan, en 1879, que el calor radiado era proporcional a la diferencia de las cuartas potencias de las temperaturas absolutas. Este resultado puramente experimental fue más tarde deducido termodinámicamente por Boltzmann, quien demostró que la emitancia radiante de un cuerpo negro a cualquier temperatura θ es igual a

$$\mathcal{E}_B(\theta) = \sigma \theta^4. \quad (4-21)$$

Esta ley se conoce como *ley de Stefan-Boltzmann*, y σ es la constante de Stefan-Boltzmann.

De acuerdo con la Ecuación (4-20), la expresión para el calor transmitido por radiación entre un cuerpo a la temperatura θ y las paredes a la θ_w resulta

$$\dot{Q} = A\alpha\sigma(\theta_w^4 - \theta^4), \quad (4-22)$$

en la que α es el que corresponde a la temperatura θ .

Para la determinación de la constante de Stefan-Boltzmann pueden utilizarse dos sencillos métodos:

1. *Método de desequilibrio.* Un disco de plata ennegrecido se coloca en el centro de una gran semiesfera de cobre ennegrecido. El disco de plata está cubierto y protegido de la radiación hasta que la semiesfera de cobre alcanza la temperatura del vapor condensante; esta temperatura se mide con un termopar. Entonces se descubre el disco y se mide su temperatura en función del tiempo. A partir de la curva de calentamiento resultante se obtiene la pendiente $d\theta/d\tau$. Suponiendo que el disco de plata sea un cuerpo negro y poniendo $dQ = C_p d\theta$, en donde C_p es la capacidad calorífica a presión constante, se tiene.

$$\frac{C_p d\theta}{d\tau} = A\sigma(\theta_w^4 - \theta^4);$$

de donde

$$\sigma = \frac{C_p}{A(\theta_w^4 - \theta^4)} \frac{d\theta}{d\tau}.$$

2. *Método de equilibrio.* Una esfera hueca de cobre ennegrecido, provista de un calentador eléctrico y un termopar, se suspende dentro de un recipiente cuyas paredes se mantienen a la temperatura constante θ_w . Se suministra energía eléctrica a la velocidad constante \mathcal{E}_i hasta que la esfera alcanza una temperatura θ de equilibrio, a la cual la velocidad de suministro de

energía es igual a la velocidad de emisión de radiación. Suponiendo que la esfera sea un cuerpo negro, para el equilibrio, se tiene

$$\mathcal{E}i = A\sigma(\theta^4 - \theta_w^4);$$

de donde

$$\sigma = \frac{\mathcal{E}i}{4\pi r^2(\theta^4 - \theta_w^4)},$$

siendo r el radio de la esfera. Hasta la fecha las mejores medidas realizadas han conducido al valor

$$\sigma = 56.703 \frac{\text{nW}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4}. \quad (4-23)$$

PROBLEMAS

4.1. Se comprime rápidamente un gas contenido en un cilindro rodeado de una gruesa capa de fieltro, elevándose la temperatura varios cientos de grados. ¿Ha habido transferencia de calor? ¿Se ha incrementado el «calor del gas»?

4.2. Se lleva a cabo una experiencia de combustión quemando una mezcla de combustible y oxígeno en una «bomba» de volumen constante rodeada de un baño de agua. Durante la experiencia se observa una elevación de la temperatura del agua. Considerando como sistema la mezcla de combustible y oxígeno:

- (a) ¿Ha habido transferencia de calor?
- (b) ¿Se ha realizado trabajo?
- (c) ¿Cuál es el signo de ΔU ?

4.3. Un líquido se agita irregularmente en un recipiente bien aislado y por ello experimenta una elevación de temperatura. Considerando el líquido como sistema:

- (a) ¿Ha habido transferencia de calor?
- (b) ¿Se ha realizado trabajo?
- (c) ¿Cuál es el signo de ΔU ?

4.4. La cantidad de agua de un lago puede aumentar por medio de manantiales subterráneos, por aporte de un río y por lluvia. Puede disminuir por causa de varios escapes y por evaporación.

- (a) ¿Es correcto preguntar: cuánta lluvia hay en el lago?
- (b) ¿Sería preferible o razonable preguntar: qué cantidad de agua del lago se debe a la lluvia?
- (c) ¿Qué concepto equivale a «lluvia en el lago»?

4.5. Un recipiente de paredes rígidas y cubiertas con asbesto está dividido en dos partes por un tabique. Una parte contiene gas y en la otra se ha hecho el vacío. Si el tabique se rompe súbitamente, demostrar que las energías internas inicial y final del gas son iguales.

4.6. Un gas está contenido en un sistema cilindro-pistón. En el gas hay una unión de dos metales distintos (una *termounión*) cuyos hilos conductores atraviesan las paredes del cilindro y llegan a un conmutador y a un generador eléctrico accionado por medio de un peso descendente. Durante el descenso, la corriente generada puede circular por la *termounión* en uno u otro sentido. Debido al *efecto Peltier*, la *termounión* experimenta una elevación de temperatura cuando la corriente pasa en un sentido y un descenso cuando lo hace en sentido opuesto. El sistema completo está protegido adiabáticamente de modo que *todas las interacciones de trabajo son adiabáticas*. Supóngase que θ y U se refieren al sistema en conjunto, formado por el gas y la *termounión*.

- (a) Dibujar un esquema del aparato.
 (b) ¿Cuál es el resultado de permitir que el pistón se desplace hacia afuera cuando no pasa corriente por la termounión? ¿Cuál es el signo de ΔU ?
 (c) Manteniendo fijo el pistón, ¿cómo podría producirse una elevación de temperatura? ¿Cuál es el signo de ΔU ?
 (d) Si el pistón se mantiene fijo, ¿es posible provocar un descenso de temperatura? Si es así, ¿cuál es el signo de ΔU ?
 (e) ¿Cómo podría lograrse un proceso adiabático, isotérmico?

4.7. Cuando se mantiene una corriente eléctrica en una célula electrolítica de agua acidulada y se descompone electrolíticamente 1 mol de agua en hidrógeno y oxígeno, pasan a través del generador de fem \mathcal{E} 2 faradios (1 faradio = 96 500 C). La variación de energía del sistema es +286 500 J y se absorben 50 000 J. ¿Cuánto vale \mathcal{E} ?

4.8. Un tubo cilíndrico de paredes rígidas y recubiertas de asbesto se halla dividido en dos partes mediante una pared rígida aislante, en la que se ha practicado un pequeño orificio. Se mantiene contra la pared perforada un pistón de material aislante y sin rozamiento, evitando así que el gas del otro lado pase a través del orificio. El gas se mantiene a la presión P_i mediante otro pistón, también aislante y sin rozamiento. Imaginemos que ambos pistones se desplazan simultáneamente, de tal modo que cuando pase el gas a través del orificio, la presión conserve su valor constante P_i a un lado de la separación y un valor constante inferior P_f en el otro, hasta que todo el gas sea obligado a pasar a través del orificio. Demostrar que

$$U_i + P_i V_i = U_f + P_f V_f.$$

4.9. Una cámara vacía de paredes no conductoras está unida, a través de una válvula, a la atmósfera, donde la presión es P_0 . Se abre la válvula y penetra aire en la cámara hasta que la presión en la misma es P_0 . Demostrar que $u_0 + P_0 v_0 = u_f$, siendo u_0 y v_0 la energía y volumen molares del aire a la temperatura y presión de la atmósfera y u_f la energía molar del aire en la cámara. (Indicación: Conectar la cámara a un cilindro provisto de un pistón estanco sin rozamiento y supongamos que el cilindro contiene exactamente la misma cantidad de aire que entrará en la cámara cuando se abra la válvula. Tan pronto como la primera cantidad de aire penetre en la cámara, la presión en el cilindro se reducirá a una pequeña cantidad por debajo de la presión atmosférica y el aire exterior obligará al pistón a penetrar.)

4.10. Un recipiente de volumen V_B contiene n moles de gas a alta presión. Conectado al recipiente hay un tubo capilar por el cual puede fluir el gas lentamente hacia la atmósfera donde la presión es P_0 . Rodeando el recipiente y el capilar hay un baño de agua, en el cual se ha sumergido una resistencia eléctrica. Se deja escapar el gas lentamente hacia la atmósfera a través del capilar mientras se disipa energía eléctrica en la resistencia a una velocidad tal que la temperatura del gas, del recipiente, del capilar y del agua se mantiene igual a la del aire exterior. Demostrar que, después de haber salido tanto gas como haya sido posible durante el tiempo τ , la variación de energía interna es

$$\Delta U = \mathcal{E} i \tau + P_0 (n v_0 - V_B),$$

siendo v_0 el volumen molar del gas a la presión atmosférica, \mathcal{E} es la diferencia de potencial entre los extremos de la resistencia e i la intensidad de la corriente en ella.

4.11. Una cámara metálica aislada de paredes gruesas contiene n_i moles de helio a alta presión P_i . Se comunica, a través de una válvula, con un gran gasómetro casi vacío en el cual la presión se mantiene en un valor constante P' , muy próximo al de la presión atmosférica. Se abre ligeramente la válvula y el helio fluye lenta y adiabáticamente dentro del gasómetro hasta que las presiones a ambos lados de la válvula se igualan. Demostrar que

$$\frac{n_f}{n_i} = \frac{h' - u_i}{h' - u_f},$$

siendo n_f = número de moles de helio que quedan en la cámara,
 u_i = energía molar inicial del helio en la cámara,

u_f = energía molar final del helio en la cámara, y

$h' = u' + P'v'$ (en la que u' = energía molar del helio en el gasómetro; v' = volumen molar del helio en el gasómetro).

4.12. La capacidad calorífica molar a presión constante de un gas varía con la temperatura según la ecuación

$$c_p = a + b\theta - \frac{c}{\theta^2},$$

siendo a , b y c constantes. ¿Qué cantidad de calor se transfiere durante un proceso isobárico en el cual n moles de gas experimentan una elevación de temperatura de θ_i a θ_f ?

4.13. La capacidad calorífica molar de un metal a baja temperatura varía con ésta según la ecuación

$$c = \frac{a}{\Theta^3} \theta^3 + b\theta,$$

en la que a , Θ y b son constantes. ¿Qué cantidad de calor por mol se transfiere durante un proceso en el cual la temperatura varía de 0.01Θ a 0.02Θ ?

4.14. Considerando que la energía interna de un sistema hidrostático es función de θ y P , deducir las ecuaciones:

$$(a) \quad dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P \right] d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_\theta + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta \right] dP.$$

$$(b) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_P = C_P - PV\beta.$$

$$(c) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_\theta = PV\kappa - (C_P - C_V) \frac{\kappa}{\beta}.$$

4.15. Admitiendo que U sea función de P y V , deducir las siguientes ecuaciones:

$$(a) \quad dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right] dV.$$

$$(b) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V = \frac{C_V \kappa}{\beta}.$$

$$(c) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P = \frac{C_P}{V\beta} - P.$$

4.16. Deducir las ecuaciones que figuran en la tabla siguiente:

Sistema	Capacidad calorífica a variable extensiva constante	Capacidad calorífica a variable intensiva constante
Alambre estirado	$C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_L$	$C_{\mathcal{L}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_{\mathcal{L}} - \mathcal{F}L\alpha$
Sólido paramagnético que cumple la ecuación de Curie	$C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_M$	$C_{\mathcal{M}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_{\mathcal{M}} + \frac{M^2}{C_C}$

4.17. Un mol de gas obedece a la ecuación de estado

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\theta,$$

en la que v es el volumen molar, y su energía interna molar viene dada por

$$u = c\theta - \frac{a}{v},$$

siendo a , b , c y R constantes. Calcular las capacidades caloríficas molares c_v y c_p .

4.18. La ecuación de estado de un sólido monoatómico es

$$Pv + f(V) = \Gamma(u - u_0),$$

siendo v el volumen molar y Γ y u_0 constantes. Demostrar que

$$\Gamma = \frac{\beta v}{c_v \kappa},$$

en la que κ es el coeficiente de compresibilidad isotérmico. Esta relación, deducida por primera vez por Grüneisen, interviene en la teoría del estado sólido.

4.19. En el caso de un gas paramagnético:

(a) Deducir la ecuación

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V, M} d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{M, \theta} + P\right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{\theta, V} - \mu_0 \mathcal{H}\right] dM.$$

(b) Deducir expresiones para $C_{V, M}$, $C_{V, \mathcal{H}}$, $C_{P, M}$ y $C_{P, \mathcal{H}}$.

4.20. Supongamos que a través de la pared de un cilindro hueco de radio interior r_1 y de radio exterior r_2 tiene lugar el fenómeno de conducción del calor a una velocidad constante \dot{Q} . Las temperaturas en las caras interior y exterior de la pared son θ_1 y θ_2 , respectivamente. Demostrar que para un cilindro de longitud L y conductividad térmica constante K , la diferencia de temperaturas entre las dos caras de la pared es

$$\theta_1 - \theta_2 = \frac{\dot{Q}}{2\pi L K} \ln \frac{r_2}{r_1}.$$

4.21. A través de un aislante cilíndrico, de radio exterior r_2 , que envuelve una conducción de vapor, de radio exterior r_1 , existe radialmente un flujo de calor hacia afuera. La temperatura de la superficie interior del aislante es θ_1 y la de la otra superficie es θ_2 . ¿A qué distancia radial, del centro de la conducción, es la temperatura exactamente la semisuma.

4.22. Suponer que en una esfera hueca de radio interior r_1 y exterior r_2 tiene lugar la conducción del calor a una velocidad constante \dot{Q} . La temperatura en la cara interior de la esfera es θ_1 y en la exterior θ_2 . Demostrar que para una conductividad térmica K constante, la diferencia de temperaturas entre las dos caras es

$$\theta_1 - \theta_2 = \frac{\dot{Q}}{4\pi K} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right).$$

4.23. El espacio anular situado entre dos capas esféricas concéntricas, de radios 0.05 y 0.15 m, respectivamente, está relleno de carbón. Cuando se suministra energía a la velocidad de 10.8 W en estado estacionario a un calentador situado en el centro, se origina una diferencia de temperatura de 50.0°C entre las esferas. Calcular la conductividad térmica del carbón.

4.24. Una pared, mantenida a temperatura constante t_m , se recubre con una capa de material aislante de espesor x y de conductividad térmica K . La parte exterior del aislamiento está en contacto con el aire a la temperatura t_a . El calor se transmite por conducción a través del aislamiento y por convección natural en el aire.

(a) Demostrar que, en estado estacionario,

$$\frac{\dot{Q}}{A} = U(t_w - t_A),$$

siendo U , el coeficiente global de transmisión de calor, dado por

$$\frac{1}{U} = \frac{x}{K} + \frac{1}{h}.$$

(b) ¿Cómo se determina t , la temperatura de la superficie exterior del aislamiento?

4.25. El aire situado sobre la superficie de un lago de agua dulce está a la temperatura θ_A , mientras que el agua se encuentra en su punto de solidificación θ_i ($\theta_A < \theta_i$). Al cabo de un tiempo τ se ha formado una capa de hielo de espesor y . Suponiendo que el calor liberado cuando el agua solidifica fluye hacia arriba por conducción a través del hielo y luego pasa al aire por convección natural, demostrar que

$$\frac{y}{h} + \frac{y^2}{2K} = \frac{\theta_i - \theta_A}{\rho l} \tau,$$

siendo h el coeficiente de convección por unidad de área, que se supone constante mientras se forma el hielo, K es la conductividad térmica del hielo, l su valor de fusión y ρ la densidad. (Indicación: La temperatura θ de la superficie superior del hielo es variable. Suponer que el hielo tiene un espesor y y que en el tiempo $d\tau$ se forma un espesor dy .)

4.26. Una varilla de cobre maciza y cilíndrica de 0.10 m de longitud tiene un extremo mantenido a 20.00 K. El otro extremo se ennegrece y se expone a la radiación térmica de un cuerpo de 300 K, no existiendo pérdida ni ganancia de energía en ninguna parte. Una vez alcanzado el equilibrio, ¿cuál es la diferencia de temperatura entre ambos extremos? (Nota: Referencia en la Fig. 4.8.)

4.27. Un metal cilíndrico con la superficie exterior ennegrecida, de 0.10 m de altura y 0.05 de diámetro, contiene helio líquido en su punto de ebullición normal de 4.2 K, a cuya temperatura su calor de vaporización es 21 kJ/kg. Rodeando por completo al helio hay paredes mantenidas a la temperatura del nitrógeno líquido (78 K), habiéndose hecho el vacío en el espacio intermedio. ¿Cuánto helio se pierde por hora?

4.28. La temperatura de funcionamiento de un filamento de wolframio es 2460 K, y su coeficiente de absorción es 0.35. Calcular el área de la superficie del filamento de una lámpara de 100 W.

4.29. Un alambre de cobre de 1.032 m de longitud y 3.26×10^{-4} m de diámetro se ennegrece y se sitúa a lo largo del eje de un tubo de vidrio en el que se ha hecho el vacío. El alambre se conecta a una batería, un reóstato, un amperímetro y un voltímetro y se anmenta la corriente hasta que en el instante en que aquél está próximo a fundirse, las lecturas en el amperímetro y voltímetro son 12.8 A y 20.2 V, respectivamente. Suponiendo que toda la energía suministrada es radiada y que la radiación del tubo de vidrio es despreciable, calcular la temperatura de fusión del cobre.

4.30. La constante solar es la energía incidente por unidad de tiempo sobre una unidad de área de una superficie colocada perpendicularmente a un rayo solar y fuera de la atmósfera terrestre. Las mediciones de Abbot han conducido al valor de 1.35 kW/m^2 . La superficie de una esfera de radio 93 000 000 m es $2.806 \times 10^{23} \text{ m}^2$ y el área de la superficie del sol es $6.07 \times 10^{18} \text{ m}^2$. Suponiendo que el sol es un cuerpo negro, calcular la temperatura de su superficie.

4.31. (a) Un cuerpo pequeño a la temperatura θ y de coeficiente de absorción α se coloca en una gran cavidad en la que se ha hecho el vacío, cuyas paredes interiores están a la temperatura θ_w . Si $\theta_w - \theta$ es pequeña, demostrar que la velocidad del calor transferido por radiación es

$$\dot{Q} = 4\theta_w^3 A \alpha \sigma (\theta_w - \theta).$$

(b) Si el cuerpo permanece a presión constante, demostrar que el tiempo necesario para que la temperatura del cuerpo varíe de θ_1 a θ_2 viene dado por

$$\tau = \frac{C_p}{4\theta_w^3 A \alpha \sigma} \ln \frac{\theta_w - \theta_1}{\theta_w - \theta_2}.$$

(c) Dos pequeñas esferas ennegrecidas de idéntico tamaño, una de cobre y la otra de aluminio, están suspendidas mediante hilos de seda dentro de un gran orificio practicado en un bloque de hielo fundente. Se ha observado que para que la temperatura del aluminio descienda de 3 a 1 °C deben transcurrir 10 min, y 14.2 min para que el cobre experimente la misma variación de temperatura. ¿Cuál es la razón de calores específicos del aluminio y cobre? (Las densidades del aluminio y del cobre son 2.7×10^3 y 8.9×10^3 kg/m³, respectivamente.)

4.32. Una esfera de cobre, maciza y ennegrecida, de radio 0.02 m, está colocada en un recinto en el que se ha hecho el vacío y cuyas paredes se mantienen a 100 °C. ¿En cuánto tiempo desciende su temperatura de 103 a 102 °C? ($c_p = 3.81$ kJ/kg · K; $\rho = 8.93 \times 10^3$ kg/m³.)

GASES IDEALES

5.1. ECUACION DE ESTADO DE UN GAS

En el Capítulo 1 se hizo notar que un gas es la sustancia termométrica más adecuada a causa de que la razón de la presión P de un gas a una temperatura cualquiera, a la presión P_{PT} del mismo gas en el punto triple tiende a un valor independiente de la naturaleza del gas al aproximarse a cero ambas P y P_{PT} . El valor límite de esta razón, multiplicado por 273.16 K, se definió como la temperatura θ de gas ideal del sistema a cuya temperatura el gas ejerce la presión P . La razón de este comportamiento regular puede encontrarse al investigar de qué forma depende de la densidad el producto PV de un gas o, si la masa es constante, de la inversa del volumen.

Supongamos que se miden, para un amplio intervalo de valores de la presión, la presión P y el volumen V de n moles de gas mantenidos a una temperatura cualquiera constante, y que se representa el producto Pv en función de $1/v$, siendo $v = V/n$. Actualmente tales medidas se realizan en los laboratorios de muchas instituciones de normalización y universidades. La relación entre Pv y $1/v$ puede expresarse mediante una serie de potencias (o desarrollo del virial) de la forma

$$Pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \cdots \right) \quad (5-1)$$

en la que A , B , C , etc., se denominan *coeficientes del virial* (siendo A el primer coeficiente del virial, B el segundo, etc.) y dependen de la temperatura y de la

naturaleza del gas. En el intervalo de presiones comprendido entre 0 y unas 40 atmósferas, la relación entre Pv y $1/v$ es prácticamente lineal, de modo que sólo los dos primeros términos del desarrollo son significativos. En general, cuanto mayor es el intervalo de presiones, mayor es el número de términos en el desarrollo del virial.

Los coeficientes del virial desempeñan un papel importante no sólo en termodinámica práctica, sino también en física teórica, donde se les relaciona con las propiedades moleculares. Salvo a temperaturas muy bajas, los coeficientes del virial tienen valores muy pequeños, como se indica en la Tabla 5.1, en la que figuran los coeficientes para el nitrógeno en el intervalo

Tabla 5.1. Coeficientes del virial para el nitrógeno

T , K	B , $\frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{kmol}}$	C , $\frac{10^{-4} \text{ m}^6}{\text{kmol}^2}$	D , $\frac{10^{-5} \text{ m}^9}{\text{kmol}^3}$	E , $\frac{10^{-6} \text{ m}^{12}}{\text{kmol}^4}$	F , $\frac{10^{-7} \text{ m}^{15}}{\text{kmol}^5}$
80	-250.80	210	-2000		
90	-200.50	135	-1000		
100	-162.10	85	-600		
110	-131.80	65	-200		
120	-114.62	48	-27		
150	-71.16	22	13	-12.3	4.1
200	-34.33	12	14	-11.8	3.6
273	-9.50	8.2	16	-7.5	-1.6

de temperaturas de 80 a 273 K y para presiones entre 0 y 200 atmósferas. Estos datos, obtenidos por Friedman, White y Johnston del Ohio State Cryogenic Laboratory, figuran en el *American Institute of Physics Handbook* (McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1972); para simplificar, en lo sucesivo lo designaremos por *AIP Handbook*.

En la Figura 5.1 se pone de manifiesto la notable propiedad de los gases que los hace tan valiosos en termometría, representando el producto Pv en función de P para cuatro gases diferentes, todos ellos a la temperatura de ebullición del agua en el gráfico superior, en el punto triple del agua en el gráfico central y a la temperatura del CO_2 sólido en el inferior. En cada caso se observa que, al aproximarse a cero la presión, el producto Pv tiende al mismo valor para todos los gases que están a igual temperatura. Cuando la presión de una masa constante de gas tiende a cero, el volumen tiende a infinito y, de acuerdo con el desarrollo del virial [Ec. (5.1)], el producto Pv tiende a ser el primer coeficiente del virial A . Así,

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = A = \left\{ \begin{array}{l} \text{función sólo de la temperatura,} \\ \text{independiente del gas.} \end{array} \right\} \quad (5.2)$$

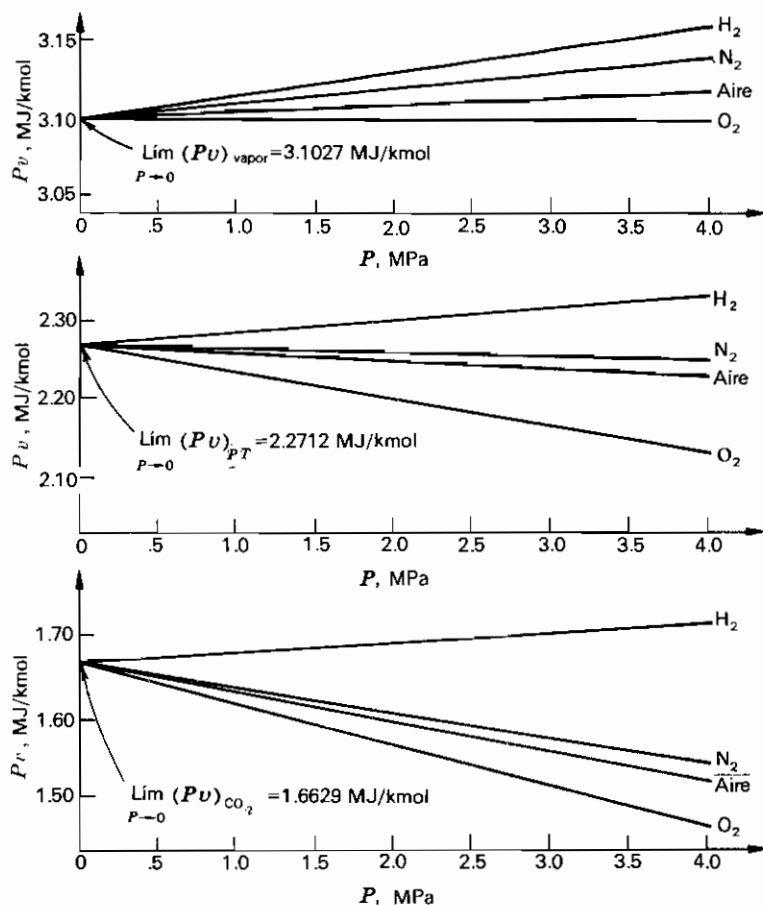


Figura 5.1. Constituye una propiedad fundamental de los gases el hecho de que $\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)_\theta$ sea independiente de la naturaleza del gas y depende sólo de θ .

La temperatura θ de gas ideal se define como

$$\theta = 273.16 \text{ K} \lim_{P \rightarrow 0} \frac{P}{P_{PT}} \quad (\text{const. } V \text{ y } n),$$

de modo que

$$\theta = 273.16 \text{ K} \lim_{P \rightarrow 0} \frac{PV/n}{P_{PT}V/n} = 273.16 \text{ K} \frac{\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)}{\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)_{PT}},$$

y

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = \left[\frac{\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)_{PT}}{273.16 \text{ K}} \right] \theta.$$

El término entre corchetes se denomina *constante (molar) universal de los gases* y se designa por R . Así,

$$R = \frac{\lim (Pv)_{PT}}{273.16 \text{ K}}. \quad (5-3)$$

En 1972, Batuecas determinó para el oxígeno el valor de $\lim (Pv)_{0^\circ\text{C}} = 22.4132$ litros \cdot atm/mol (2.27102 kJ/mol.). Por tanto, por el método de la densidad límite la constante de los gases $R = 8.31441$ J/mol \cdot K. En la Sección 5.8 se explicará otro método independiente para determinar la constante de los gases.

Finalmente, sustituyendo v por su valor V/n , la ecuación de estado de un gas en el límite de bajas presiones podemos escribirla de la forma

$$\lim (PV) = nR\theta. \quad (5-4)$$

Dado que $\lim (PV) = A = R\theta$, el desarrollo del virial puede escribirse

$$\frac{Pv}{R\theta} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

La razón $Pv/R\theta$ se denomina *factor de compresibilidad* y se designa por Z . Se encuentra tabulado para muchos valores de la temperatura y de la presión en varios informes y notas publicados por el National Bureau of Standards. En el *AIP Handbook* se encuentra una colección abreviada de tablas de valores de Z para los gases más importantes.

El comportamiento general del factor de compresibilidad puede ponerse de manifiesto representando gráficamente $v(Pv/R\theta - 1)$ en función de $1/v$, puesto que

$$v\left(\frac{Pv}{R\theta} - 1\right) = B + \frac{C}{v} + \dots$$

En la zona de valores pequeños de $1/v$, el miembro de la izquierda será lineal respecto a $1/v$, siendo B la ordenada en el origen y C la pendiente. En la Figura 5.2 se muestran algunas curvas típicas para el nitrógeno, pudiendo observarse que las gráficas son lineales en la zona de baja densidad y que las ordenadas en el origen corresponden a valores de B de acuerdo con los dados en la Tabla 5.1.

5.2. ENERGIA INTERNA DE UN GAS

Imaginemos un recipiente de paredes rígidas, aislado térmicamente y dividido en dos compartimentos mediante un tabique. Supongamos que en uno de los

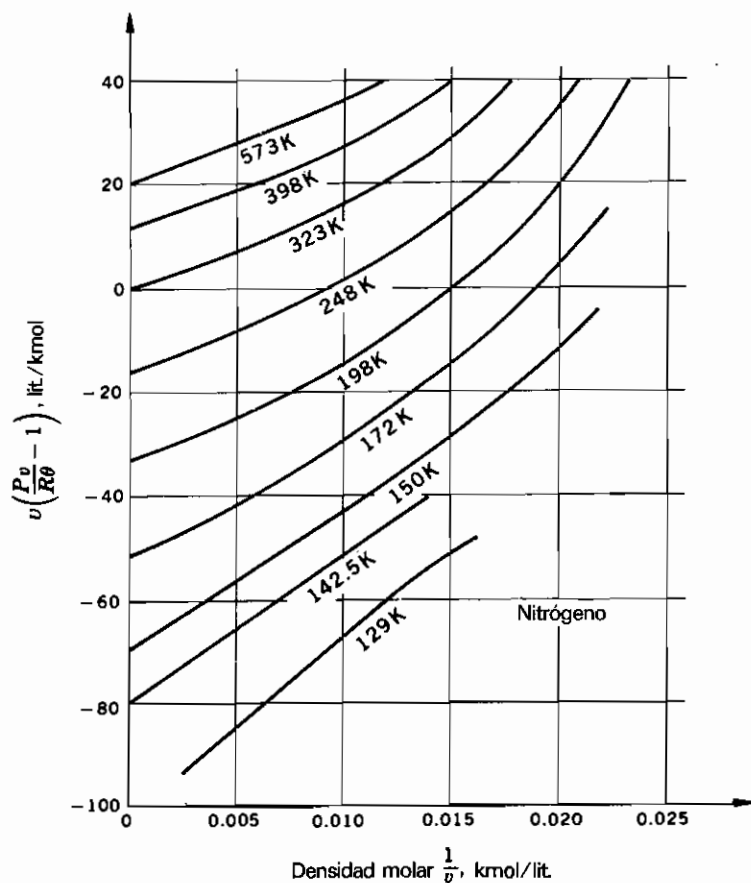


Figura 5.2. Representación gráfica de la ecuación del virial para el nitrógeno. (Según U.S. National Bureau of Standards, Circular 564.)

compartimentos hay un gas y que en el otro se ha hecho el vacío. Si quitamos el tabique, el gas experimentará lo que se conoce con el nombre de *expansión libre*, en la cual no se realiza trabajo ni existe transferencia de calor. Según el primer principio se deduce que *durante una expansión libre la energía interna permanece invariable*, puesto que tanto Q como W son nulos. La cuestión de si la temperatura de un gas cambia o no durante una expansión libre, y de cuál es la magnitud de dicho cambio, si lo hay, ha ocupado la atención de los físicos durante más de cien años. A partir de Joule, en 1843, se han hecho muchos intentos para medir ya sea la magnitud $(\partial\theta/\partial V)_U$, que puede denominarse *coeficiente de Joule*, como magnitudes relacionadas con ella que, de un modo u otro, son medidas del efecto de una expansión libre —o, como se denomina a menudo, *efecto Joule*.

En general, la energía de un gas es función de dos cualesquiera de las coordenadas P , V y θ . Considerando U como función de θ y V , tenemos

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV.$$

Si en una expansión libre ($dU=0$) no hay variación de temperatura ($d\theta=0$), entonces se deduce que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0;$$

o, en otras palabras, U no depende de V . Considerando U como función de θ y P , tenemos

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_P d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta dP.$$

Si en una expansión libre ($dU=0$) no hay variación de temperatura ($d\theta=0$), entonces se deduce que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta = 0;$$

o, en otras palabras, U no depende de P . Es evidente entonces que, si en una expansión libre no hay cambio de temperatura, U es independiente de V y de P y, en consecuencia, U es función sólo de θ .

Para estudiar la expansión libre de un gas, Joule conectó, mediante un corto tubo provisto de una válvula, dos recipientes sumergidos en un baño de agua. Uno de los recipientes contenía aire a alta presión y en el otro se había realizado el vacío. Se midió la temperatura del agua antes y después de la expansión, con el fin de deducir la variación de temperatura del gas a partir de la del agua. Como la capacidad calorífica de los recipientes y del agua era unas mil veces mayor que la del aire, Joule no pudo detectar cambio alguno en la temperatura del agua, aunque ahora sabemos que el aire debió experimentar una disminución de temperatura de varios grados.

Una medida directa de la variación de temperatura asociada a una expansión libre es tan difícil que parece necesario abandonar la idea de una medida precisa del coeficiente de Joule. Los métodos modernos para acometer el problema de la energía interna de un gas suponen la medida de la magnitud $(\partial u/\partial P)_\theta$ cuando el gas experimenta una expansión isotérmica en la cual hay transferencia de calor y se realiza trabajo. La serie de medidas de este tipo más amplia fue llevada a cabo por Rossini y Frandsen, en 1932, en el National Bureau of Standards. En la Figura 5.3 se muestra el aparato. Una bomba B contiene n moles de gas a la presión P , y comunica con la atmósfera a través de un largo serpentín arrollado a su alrededor. El conjunto se halla

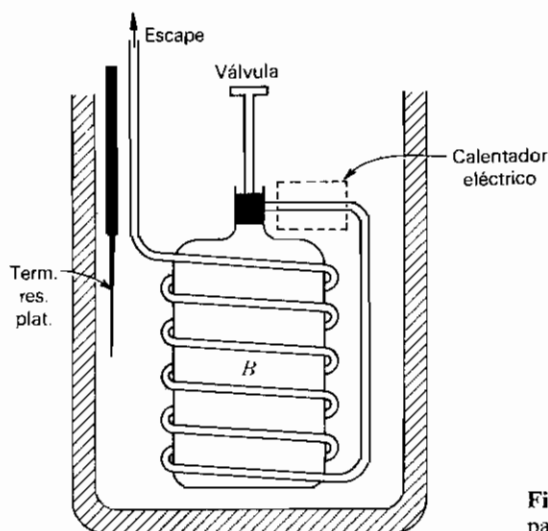


Figura 5.3. Aparato de Rossini y Frandsen para la medida de $(\partial u/\partial P)_\theta$ en un gas.

sumergido en un baño de agua cuya temperatura puede mantenerse constante e igual, exactamente, a la del entorno.

La experiencia se realiza como sigue: Cuando se abre ligeramente la válvula, el gas fluye lentamente a través del largo serpentín y sale al aire. Al mismo tiempo, mediante una bobina de calentamiento eléctrico sumergida en el agua, se mantienen constantes la temperatura del gas, de la bomba, de los serpentines y del agua. Por tanto, el calor Q absorbido por el gas durante la expansión es la energía eléctrica suministrada al agua. Evidentemente, el trabajo realizado por el gas es

$$W = -P_0(nv_0 - V_B),$$

siendo P_0 la presión atmosférica, v_0 el volumen molar a la temperatura y presión atmosféricas, V_B el volumen de la bomba y nv_0 mayor que V_B .

Si $u(P, \theta)$ es la energía molar a la presión P y temperatura θ y si $u(P_0, \theta)$ es la energía molar a la presión atmosférica y a la misma temperatura, entonces, según el primer principio,

$$u(P_0, \theta) - u(P, \theta) = \frac{Q + W}{n},$$

siempre que se hayan hecho las correcciones para tener en consideración los cambios de energía debidos a la contracción de las paredes de la bomba. De esta forma se midió la variación de energía interna molar, para varios valores de la presión inicial, y se representó en función de la presión, como se indica en la Figura 5.4. Ya que $u(P_0, \theta)$ es constante, se deduce que la pendiente de la recta resultante, para cualquier valor de P , es igual a $(\partial u/\partial P)_\theta$. Dentro

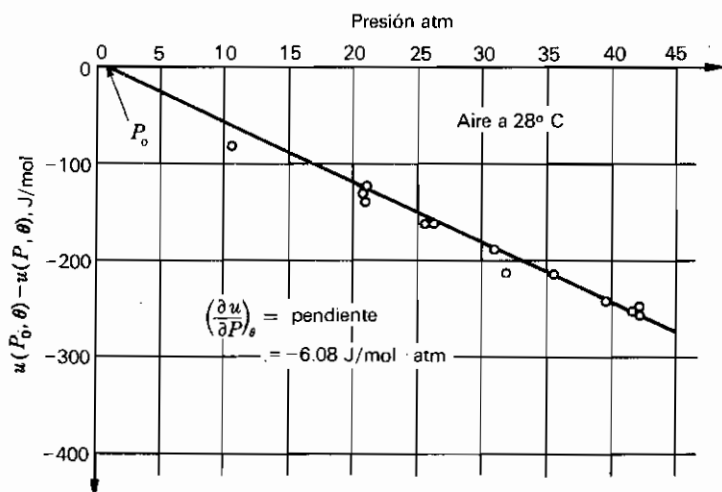


Figura 5.4. Variación de la energía interna de un gas con la presión. Una atmósfera es igual a 101.3 kPa.

del intervalo de presiones comprendido entre 1 y 40 atmósferas, se ve que $(\partial u / \partial P)_\theta$ es independiente de la presión, dependiendo sólo de la temperatura. Así,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\theta = f(\theta),$$

y

$$u = f(\theta)P + F(\theta),$$

siendo $F(\theta)$ otra función de la temperatura únicamente.

Las experiencias de Rossini y Frandsen con aire, oxígeno y mezclas de oxígeno y dióxido de carbono llevaron a la conclusión de que la energía interna de un gas es función a la vez de la temperatura y la presión. No hallaron intervalos de presión o de temperatura en los cuales la magnitud $(\partial u / \partial P)_\theta$ fuese igual a cero.

Sus experiencias tienen, en parte, el mismo inconveniente que tenía el método original de Joule, ya que la capacidad calorífica del gas es muy inferior a la del calorímetro y del baño de agua. Para mantener la temperatura del gas constante, dentro de límites razonables, debe mantenerse constante la temperatura del agua con error menor de una milésima de grado. En las mediciones de Rossini y Frandsen, la precisión total se estimó en un 2,5 por 100.

5.3. GAS IDEAL

Hemos visto que para un gas real, sólo en el límite cuando la presión tiende a cero, la ecuación de estado toma la forma sencilla $PV = nR\theta$. Además, la

energía interna de un gas real es función tanto de la presión como de la temperatura. Ahora conviene definir como *gas ideal* aquel cuyas propiedades, aunque no correspondan a las de ningún gas existente, son aproximadamente las de un gas real a bajas presiones. Por definición, un gas ideal satisface las ecuaciones

$$\boxed{PV = nR\theta}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta = 0 \quad (\text{gas ideal}). \quad (5-5)$$

La condición $(\partial U/\partial P)_\theta = 0$ puede escribirse de otras formas. Así,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta,$$

y dado que $(\partial P/\partial V)_\theta = -nR\theta/V^2 = -P/V$ y, por consiguiente, no es nula, mientras $(\partial U/\partial P)_\theta$ si lo es, se deduce que para un gas ideal

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0} \quad (\text{gas ideal}). \quad (5-6)$$

Finalmente, como $(\partial U/\partial P)_\theta$ y $(\partial U/\partial V)_\theta$ son las dos nulas,

$$\boxed{U = f(\theta) \text{ solamente}} \quad (\text{gas ideal}). \quad (5-7)$$

El que un gas real pueda ser considerado como ideal depende del error admisible en un cálculo determinado. A presiones inferiores a dos veces la presión atmosférica normal un gas real puede considerarse como un gas ideal sin introducir un error superior a algunas unidades por ciento. Incluso en el caso de un vapor saturado en equilibrio con su líquido, si la presión de vapor es baja, puede utilizarse con poco error la ecuación de estado del gas ideal.

Para un proceso infinitesimal cuasi-estático, en un sistema hidrostático, el primer principio es

$$dQ = dU + P dV,$$

y la capacidad calorífica a volumen constante viene dada por

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V.$$

En el caso especial de un gas ideal, U es función de θ sólo; por tanto, la derivada parcial respecto a θ coincide con la derivada total. En consecuencia,

$$C_v = \frac{dU}{d\theta},$$

y

$$\boxed{dQ = C_v d\theta + P dV.} \quad (5-8)$$

Ahora bien, todos los estados de equilibrio están representados por la ecuación del gas ideal

$$PV = nR\theta,$$

y, para un proceso infinitesimal cuasi-estático,

$$P dV + V dP = nR d\theta.$$

Sustituyendo la expresión anterior en la Ecuación (5-8) obtenemos

$$dQ = (C_v + nR) d\theta - V dP,$$

y dividiendo por $d\theta$

$$\frac{dQ}{d\theta} = C_v + nR - V \frac{dP}{d\theta}.$$

A presión constante, el miembro de la izquierda es C_p ; de donde

$$\boxed{C_p = C_v + nR} \quad (\text{gas ideal}). \quad (5-9)$$

Por consiguiente, llegamos al resultado de que la capacidad calorífica a presión constante de un gas ideal es siempre mayor que a volumen constante, siendo la diferencia una constante igual a nR .

Dado que U es función de θ sólo, se deduce que

$$C_v = \frac{dU}{d\theta} = \text{una función de } \theta \text{ sólo},$$

y

$$C_p = C_v + nR = \text{una función de } \theta \text{ sólo}.$$

Puede obtenerse otra ecuación útil. Dado que

$$dQ = (C_v + nR) d\theta - V dP,$$

resulta

$$\boxed{dQ = C_p d\theta - V dP.} \quad (5-10)$$

5.4. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE CAPACIDADES CALORIFICAS

Las capacidades caloríficas de los gases se miden por el método eléctrico. Para medir C_V , el gas se halla contenido en un recipiente de acero de paredes delgadas rodeado por un arrollamiento de calefacción eléctrica. Manteniendo una corriente eléctrica en el arrollamiento, se suministra al gas una cantidad equivalente de calor, y midiendo el aumento de temperatura del gas se obtiene su calor específico a volumen constante. Para medir C_P se utiliza el mismo método, salvo que en lugar de mantener el gas a volumen constante se le permita circular a presión constante a través de un calorímetro, en el que recibe eléctricamente una cantidad equivalente conocida de calor por unidad de tiempo. A partir de las temperaturas inicial (entrada) y final (salida), de la velocidad de suministro de calor y del caudal de gas se calcula C_P . Los resultados de estas medidas, realizadas con gases a *bajas presiones* (aproximadamente gases ideales), pueden expresarse en forma sencilla en función de las capacidades caloríficas molares.

1. En todos los gases:
 - (a) c_V es función de θ sólo.
 - (b) c_P es función de θ sólo y $> c_V$.
 - (c) $c_P - c_V = \text{const.} = R$.
 - (d) $\gamma = c_P/c_V = \text{función de } \theta \text{ sólo y } > 1$.
2. En gases monoatómicos, tales como He, Ne y A, y la mayor parte de vapores metálicos, tales como vapores de Na, Cd y Hg:
 - (a) c_V es constante en un amplio intervalo de temperaturas y es, muy aproximadamente, igual a $\frac{3}{2}R$.
 - (b) c_P es constante en un amplio intervalo de temperaturas y es, muy aproximadamente, igual a $\frac{5}{2}R$.
 - (c) γ es constante en un amplio intervalo de temperaturas y es, muy aproximadamente, igual a $\frac{5}{3}$.
3. En gases diatómicos denominados permanentes, a saber: aire, H_2 , D_2 , O_2 , N_2 , NO y CO:
 - (a) c_V es constante a las temperaturas ordinarias; aproximadamente es igual a $\frac{5}{2}R$, y aumenta al elevar la temperatura.
 - (b) c_P es constante a las temperaturas ordinarias, siendo aproximadamente igual a $\frac{7}{2}R$, y aumenta al elevar la temperatura.
 - (c) γ es constante a las temperaturas ordinarias, siendo aproximadamente igual a $\frac{7}{5}$, y disminuye al elevar la temperatura.
4. Gases poliatómicos y gases que son químicamente activos, tales como CO_2 , NH_3 , CH_4 , Cl_2 y Br_2 :
 c_P , c_V y c_P/c_V varían con la temperatura, siendo diferente la variación para cada gas.

Estos resultados experimentales indican que la constante universal de los gases R (8.31 kJ/kmol · K) es una unidad natural para expresar la capacidad

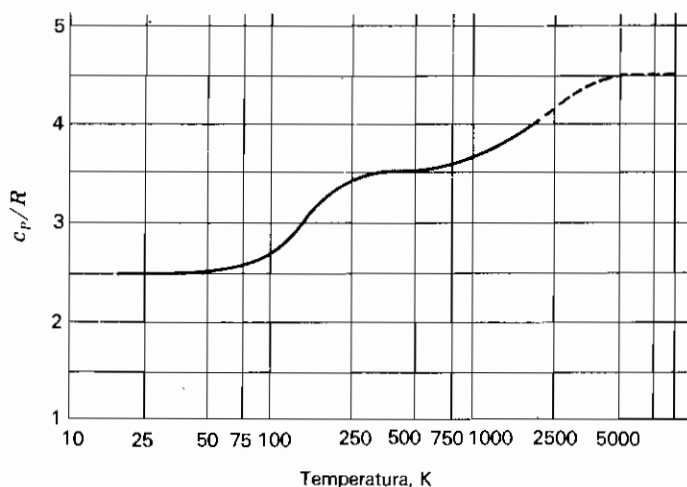


Figura 5.5. Valores experimentales de c_p/R en función de la temperatura para el hidrógeno, representados sobre escala logarítmica.

calorífica molar de un gas. Es una consecuencia muy interesante de la teoría que sea así también para los sólidos. En lo que sigue no especificaremos las capacidades caloríficas propiamente dichas, sino las razones c_v/R y c_p/R .

El comportamiento del hidrógeno es muy excepcional, como se manifiesta en la Figura 5.5. A temperaturas muy bajas, c_p/R desciende a un valor de $\frac{5}{2}$, característico de los gases monoatómicos. Para todos los demás gases diatómicos, c_p/R puede siempre escribirse

$$\frac{c_p}{R} = \frac{7}{2} + f(\theta),$$

siendo $f(\theta)$, a menudo, una o más funciones del tipo

$$\left(\frac{b}{\theta}\right)^2 \frac{e^{b/\theta}}{(e^{b/\theta} - 1)^2}.$$

Las ecuaciones exactas del tipo anterior resultan difíciles de manejar y no son las adecuadas para los cálculos prácticos de laboratorio; en consecuencia, se utilizan ecuaciones empíricas aproximadas. En la Tabla 5.2 se dan ecuaciones empíricas de c_p/R de algunos de los gases más importantes, recopiladas por H. M. Spencer, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 1500 K.

5.5. PROCESO ADIABATICO CUASI-ESTATICO

Cuando un gas ideal experimenta un proceso adiabático cuasi-estático, la presión, el volumen y la temperatura varían de un modo que puede

Tabla 5.2. c_p/R para algunos gases importantes $c_p/R = a + b\theta + c\theta^2$ (de 300 a 1500 K)

Gas	a	$b, (\text{kK})^{-1}$	$c, (\text{kK})^{-2}$
H ₂	3.495	-0.101	0.243
O ₂	3.068	1.638	-0.512
Cl ₂	3.813	1.220	-0.486
Br ₂	4.240	0.490	-0.179
N ₂	3.247	0.712	-0.041
CO	3.192	0.924	-0.141
HCl	3.389	0.218	0.186
HBr	3.311	0.481	0.079
CO ₂	3.206	5.082	-1.714
H ₂ O	3.634	1.195	0.135
NH ₃	3.116	3.970	-0.366
H ₂ S	3.214	2.871	-0.608
CH ₄	1.702	9.083	-2.164

describirse mediante una relación entre P y V , θ y V o P y θ . Para deducir la relación entre P y V partimos de las Ecuaciones (5-8) y (5-10) de la Sección 5.4. Así,

$$dQ = C_V d\theta + P dV,$$

y
$$dQ = C_P d\theta - V dP.$$

Ya que en un proceso adiabático, $dQ=0$,

$$V dP = C_P d\theta,$$

y
$$P dV = -C_V d\theta.$$

Dividiendo la primera por la segunda obtenemos

$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_P dV}{C_V V},$$

y designando por el símbolo γ la razón de las capacidades caloríficas, se obtiene

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}.$$

Esta ecuación no puede integrarse mientras no tengamos datos del comportamiento de γ . Hemos visto que para gases monoatómicos γ es

constante, mientras que para los gases diatómicos y poliatómicos puede variar con la temperatura. Sin embargo, es necesario un gran cambio de temperatura para provocar una variación apreciable en γ . Por ejemplo, en el caso del monóxido de carbono, una elevación de la temperatura de 0 a 2000 °C produce una disminución de γ de 1.4 a 1.3. La mayoría de procesos adiabáticos que trataremos no implican variaciones tan grandes de temperatura. Por tanto, en un proceso adiabático que suponga solamente un cambio moderado de temperatura podemos despreciar el pequeño cambio de γ que lo acompaña. Considerando, pues, γ como constante e integrando, se obtiene

$$\ln P = -\gamma \ln V + \ln \text{const.},$$

o sea,

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (5-11)$$

Esta ecuación se cumple para todos los estados de equilibrio por los cuales pasa un gas ideal durante un proceso adiabático cuasi-estático. Es importante darse cuenta de que una expansión libre es un proceso adiabático, pero no cuasi-estático. Por tanto, carece completamente de sentido tratar de aplicar la Ecuación (5-11) a los estados por los que pasa un gas ideal durante una expansión libre.

Asignando distintos valores a la constante de la Ecuación (5-11) se puede representar sobre un diagrama PV una familia de curvas correspondientes a procesos adiabáticos cuasi-estáticos. La pendiente de cualquier curva adiabática es

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S &= -\gamma \text{const. } V^{-\gamma-1} \\ &= -\gamma \frac{P}{V}, \end{aligned}$$

en donde el subíndice S se utiliza para indicar que el proceso es adiabático.

Asignando distintos valores a θ en la ecuación $PV = nR\theta$ se obtiene una familia de hipérbolas equiláteras que representan procesos isotérmicos cuasi-estáticos. Dado que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_\theta = -\frac{P}{V},$$

se deduce que una curva adiabática tiene una mayor pendiente negativa que la curva isoterma que pasa por el mismo punto.

Las curvas isotermas y adiabáticas de un gas ideal pueden representarse sobre una superficie $PV\theta$. Si P , V y θ se indican sobre ejes rectangulares, la superficie resultante es la que muestra la Figura 5.6, en donde puede verse que las curvas adiabáticas cortan a las isotermas.

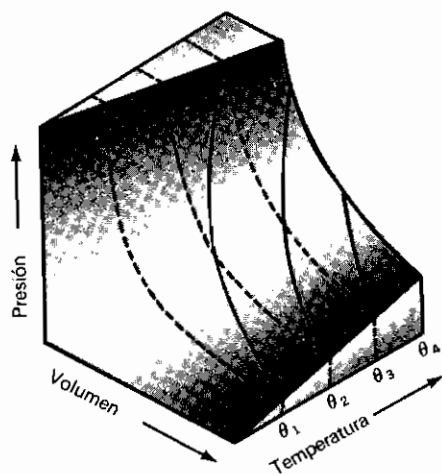


Figura 5.6. Superficie $PV\theta$ para un gas ideal (las isothermas se representan mediante curvas de trazos y las adiabáticas mediante curvas continuas).

5.6. METODO DE RÜCHHARDT PARA MEDIR γ

En 1929, Rüchhardt puso en práctica, haciendo uso de la mecánica elemental, un ingenioso método para medir γ . El gas se halla contenido en un gran recipiente de volumen V . Ajustado al recipiente (véase Fig. 5.7) hay un tubo de vidrio calibrado con precisión, de sección transversal A , dentro del cual una bola metálica de masa m ajusta perfectamente como un pistón. Dado que el gas está ligeramente comprimido por la bola de acero en su posición de equilibrio, su presión P es ligeramente mayor que la presión atmosférica P_0 . Así, despreciando el rozamiento,

$$P = P_0 + \frac{mg}{A}.$$

Si se desplaza la bola ligeramente hacia abajo y después se la suelta, oscilará con un período τ . Con el tiempo, el rozamiento hará que la bola quede en reposo. Designemos por y el desplazamiento de la bola desde su posición de equilibrio en un instante cualquiera, siendo y positivo cuando la bola se encuentra por encima de su posición de equilibrio y negativo por debajo. Un pequeño desplazamiento positivo produce un incremento de volumen muy pequeño comparado con el volumen V de equilibrio y que, por tanto, podemos designar por dV , siendo

$$dV = yA.$$

Análogamente, un pequeño desplazamiento positivo produce una disminución de la presión muy pequeña comparada con la presión P de equilibrio y

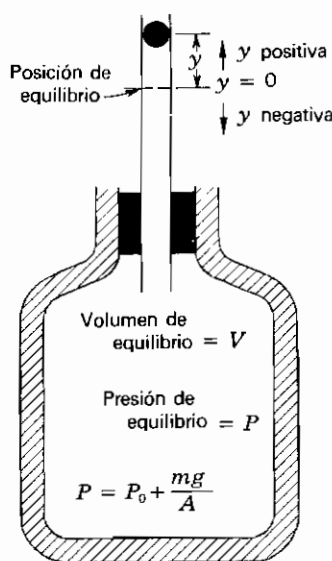


Figura 5.7. Aparato de Rüchardt para la medida de γ .

que, por consiguiente, puede designarse por dP , siendo dP negativo. La fuerza resultante \mathcal{F} que actúa sobre la bola es $A dP$ si despreciamos el rozamiento, o sea,

$$dP = \frac{\mathcal{F}}{A}.$$

Obsérvese que cuando y es positivo, dP es negativo y, por consiguiente, \mathcal{F} es negativa; es decir, \mathcal{F} es una fuerza recuperadora.

Ahora bien, como la bola oscila bastante rápidamente, las variaciones de P y V son adiabáticas. Dado que las variaciones son, además, muy pequeñas, los estados por los cuales pasa el gas pueden considerarse aproximadamente como estados de equilibrio. Por tanto, podemos suponer que los cambios de P y V representan un proceso aproximadamente adiabático y cuasi-estático, y podemos escribir

$$PV^\gamma = \text{const.},$$

$$y \quad P\gamma V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dP = 0.$$

Sustituyendo los valores de dV y dP , se obtiene

$$\mathcal{F} = -\frac{\gamma P A^2}{V} y.$$

Esta ecuación expresa el hecho de que la fuerza recuperadora es directamente proporcional al desplazamiento y de sentido opuesto, lo cual es la ley de

Hooke. Esta es precisamente la condición de *movimiento armónico simple*, para el cual el período τ es

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m}{-\mathcal{F}/y}}.$$

En consecuencia,

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\gamma PA^2}},$$

y

$$\gamma = \frac{4\pi^2 mV}{A^2 P \tau^2}.$$

La masa de la bola, el volumen, la sección transversal del tubo y la presión se conocen de antemano, por lo que para obtener γ basta con medir el período. Los valores obtenidos por Rüchhardt para el aire y el CO_2 estaban de acuerdo con los obtenidos a partir de medidas calorimétricas.

El método de Rüchhardt implica errores debidos a tres hipótesis simplificadoras: (1) que el gas es ideal, (2) que no hay rozamiento y (3) que los cambios de volumen son rigurosamente adiabáticos. Se estima que la segunda hipótesis es la que origina el error mayor, que se valora aproximadamente en un 3 por 100.

El gran amortiguamiento debido al rozamiento en el método ordinario de Rüchhardt se puede evitar utilizando un tubo de vidrio de forma ligeramente ahusada, con el diámetro mayor en la parte superior. Una circulación lenta de gas mantiene la oscilación permanente de una bola alrededor de una posición de equilibrio. El caudal se regula mediante una válvula situada entre el dispositivo experimental y un depósito de gas a alta presión. Con este método, Flammersfeld halló valores de γ , 1.659 para el argón, 1.404 para el aire y 1.300 para el dióxido de carbono. Si se fija una pequeña varilla en la parte inferior de la bola oscilante se puede variar la masa total del sistema oscilante, sujetando a la varilla arandelas metálicas, y medir la variación del período con la masa. En la Figura 5.8 se muestran los resultados de

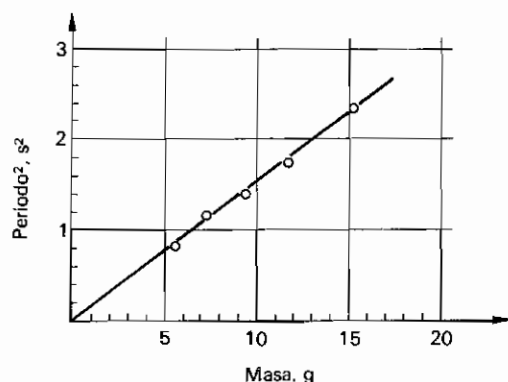


Figura 5.8. Representación del cuadrado del período en función de la masa para la bola oscilante de la experiencia de Rüchhardt. (H. C. Jensen, 1963.)

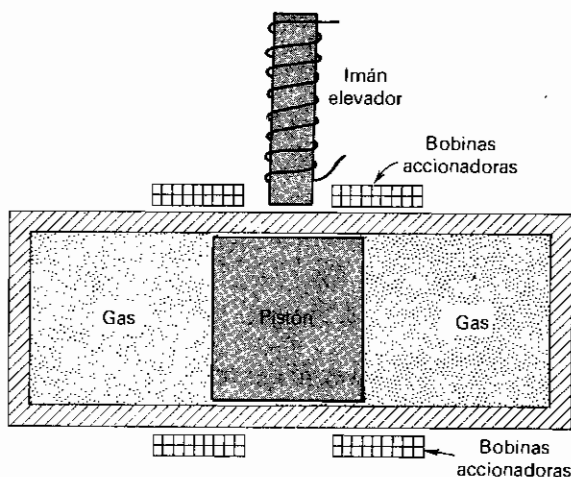


Figura 5.9. Aparato de Clark y Katz para la medida de γ de un gas real en función de la presión.

H. C. Jensen, viéndose que la recta pasa casi por el origen, lo cual indica que se trata de un sistema equivalente a un resorte casi sin masa.

Una modificación del experimento de Rüchhardt, en la cual se tuvieron en cuenta fielmente la ecuación de estado real del gas, el rozamiento y la desviación de las condiciones rigurosamente adiabáticas, se llevó a cabo en 1940 por Clark y Katz. En 1979, D. G. Smith adaptó el método para un laboratorio de enseñanza. Un pistón de acero situado en el centro de un tubo cilíndrico divide el gas en dos partes iguales, como se indica en la Figura 5.9. Mediante bobinas exteriores, en las que se mantiene una corriente alterna de frecuencia adecuada, el pistón se hace vibrar a cualquier frecuencia deseada. El cilindro se coloca en posición horizontal, y el rozamiento entre pistón y cilindro se reduce equilibrando el peso del pistón con la atracción de un electroimán.

La amplitud de la vibración del pistón para ciertas frecuencias de la corriente alterna aplicada se mide con un microscopio equipado con un ocular micrométrico, trazándose la curva de resonancia. Se calcula γ a partir de la frecuencia de resonancia y mediante cálculos muy elaborados que no suponen las hipótesis hechas por Rüchhardt. Dado que, gracias al imán elevador, se redujo considerablemente el rozamiento, los errores fueron valorados aproximadamente en un 1 por 100. Los autores midieron γ a varias presiones entre 1 y 25 veces la presión atmosférica normal y expresaron los resultados en forma de ecuaciones empíricas, como muestra la Tabla 5.3.

5.7. VELOCIDAD DE UNA ONDA LONGITUDINAL

Si en un punto de una sustancia se produce una compresión, se propagará con una velocidad constante w , que depende de ciertas propiedades de la

Tabla 5.3. Variación de γ con la presión ($\gamma = a + bP + cP^2$)

Gas	Temp., K	a	b , (GPa) $^{-1}$	c , (MPa) $^{-2}$	γ extrapolado a presión cero (gas ideal)
He	296.25	1.6669	-1.97	0	1.667
Ar	297.35	1.6667	34.8	0	1.667
H ₂	296.55	1.4045	2.47	0	1.405
N ₂	296.15	1.4006	21.8	0	1.401
CO ₂	303.05	1.2857	62.1	0	1.286
N ₂ O	298.45	1.2744	22.2	0.0948	1.274
CH ₄	298.25	1.3029	-10.4	0.0472	1.303

sustancia que vamos a determinar ahora. Consideremos una columna de un cierto material, de sección transversal A , y supongamos que un pistón, a la izquierda en la Figura 5.10, accionado por un agente que ejerce sobre él una fuerza $A(P + \Delta P)$, se desplaza hacia la derecha con una velocidad constante w_0 . Esto origina una compresión que se propaga con una velocidad constante w , de modo que en el tiempo τ la compresión ha recorrido la distancia $w\tau$, mientras el pistón se ha desplazado una distancia $w_0\tau$.

Consideremos como «cuerpo libre» la columna comprimida cuya longitud, antes de la compresión, sería $w\tau$ y cuyo volumen, también sin comprimir,

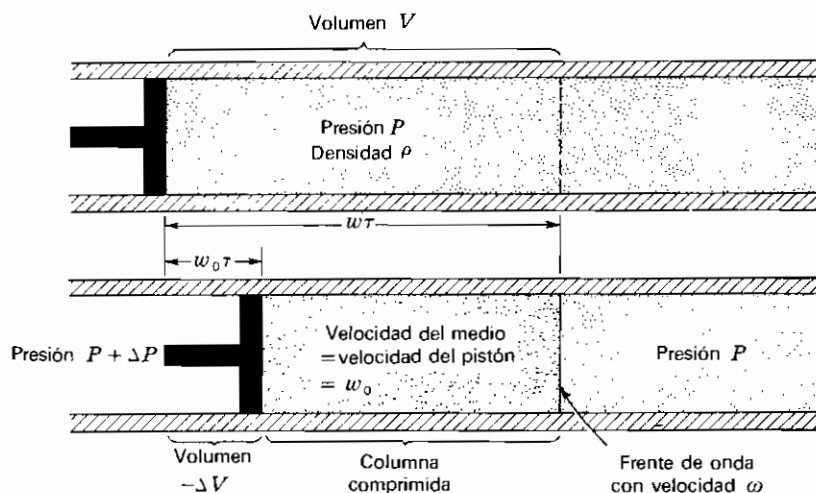


Figura 5.10. Propagación de una compresión con velocidad w constante por movimiento de un pistón con velocidad w_0 constante. El diagrama superior corresponde al instante inicial; el diagrama inferior, después de un tiempo τ .

$V = Aw\tau$. Si ρ es la densidad del material en estado normal, sin comprimir, la masa del cuerpo libre es $\rho Aw\tau$. En el instante τ , el

$$\left. \begin{array}{l} \text{Aumento de masa por unidad de tiempo} \\ \text{de la columna comprimida} \end{array} \right\} = \frac{\rho Aw\tau}{\tau} = \rho Aw.$$

La columna entera comprimida tiene una velocidad w_0 igual a la del pistón. Por tanto,

$$\left. \begin{array}{l} \text{Incremento de la cantidad de movimiento} \\ \text{por unidad de tiempo de la columna} \\ \text{comprimida} \end{array} \right\} = \rho Aw w_0.$$

El cuerpo libre está sometido a una fuerza $A(P + \Delta P)$ hacia la derecha y a una fuerza AP hacia la izquierda. Por consiguiente,

$$\left. \begin{array}{l} \text{Fuerza no equilibrada sobre} \\ \text{la columna comprimida} \end{array} \right\} = A \Delta P.$$

De acuerdo con la segunda ley de Newton, la fuerza no equilibrada es igual a la variación de la cantidad de movimiento por unidad de tiempo,

$$A \Delta P = \rho Aw w_0,$$

o sea,
$$\Delta P = \rho w^2 \frac{w_0}{w}.$$

El «cuerpo libre no comprimido» de volumen $V = Aw\tau$ ha experimentado una compresión $(-\Delta V) = Aw_0\tau$. Esto es,

$$\frac{-\Delta V}{V} = \frac{Aw_0\tau}{Aw\tau} = \frac{w_0}{w}.$$

Por tanto,
$$\Delta P = \rho w^2 \left(\frac{-\Delta V}{V} \right),$$

que puede escribirse

$$w = \sqrt{\frac{-1}{\rho \Delta V/V \Delta P}}.$$

Esta fórmula fue obtenida por primera vez por Newton, quien consideró la magnitud $\Delta V/V \Delta P$ como el coeficiente de compresibilidad isotérmica. Posteriormente Laplace demostró que la citada expresión es realmente el

coeficiente de compresibilidad adiabática. Para comprender la razón de que sea así, consideremos una columna de un material de sección transversal A , limitada por dos planos, uno de ellos en el centro de una compresión y el otro en el centro de un enrarecimiento, separados una distancia $\lambda/2$, siendo λ la longitud de onda. Supongamos que la temperatura en el centro de la compresión excede en una cantidad $\Delta\theta$ la temperatura en el centro del enrarecimiento. Entonces el calor conducido a una distancia $\lambda/2$ en el tiempo $\lambda/2w$ (tiempo para que la onda recorra la distancia $\lambda/2$) viene dado por

$$\left. \begin{array}{l} \text{Calor conducido en el tiempo para que} \\ \text{la onda recorra la distancia } \lambda/2 \end{array} \right\} = KA \frac{\Delta\theta}{\lambda/2} \frac{\lambda}{2w} = KA \frac{\Delta\theta}{w},$$

siendo K la conductividad térmica del medio. La masa de material situada entre la compresión y el enrarecimiento es $\rho A \lambda/2$, y el calor necesario para aumentar en $\Delta\theta$ la temperatura de dicha masa es

$$\left. \begin{array}{l} \text{Calor necesario para aumentar en } \Delta\theta \\ \text{la temperatura de la masa } \rho A \lambda/2 \end{array} \right\} = \rho A \frac{\lambda}{2} c_v \Delta\theta,$$

siendo c_v el calor específico a volumen constante.

La propagación de la onda sería adiabática si el calor conducido no fuera suficiente para aumentar en $\Delta\theta$ la temperatura de la masa $\rho A \lambda/2$, o sea,

$$\frac{KA \Delta\theta}{w} \ll \rho A \frac{\lambda}{2} c_v \Delta\theta \quad (\text{condición adiabática}).$$

Esto puede escribirse

$$\frac{2K}{w\rho c_v} \ll \lambda \quad (\text{condición adiabática}).$$

El intervalo usual de longitud de onda de las ondas comprimidas varía entre algunos centímetros y unos metros. Comparemos estos valores con $2K/w\rho c_v$. Tomando como caso típico un gas como el aire a 0°C , se tiene, aproximadamente,

$$K = 0.0237 \text{ W/m} \cdot \text{K},$$

$$w = 331 \text{ m/s},$$

$$\rho = 1.293 \text{ kg/m}^3,$$

$$c_v = 0.716 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K},$$

$$\begin{aligned} y \quad \frac{2K}{w\rho c_v} &= \frac{2 \times 0.0237 \text{ W/m} \cdot \text{K}}{(331 \text{ m/s})(1.293 \text{ kg/m}^3)(0.716 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K})} \\ &= 155 \text{ nm}. \end{aligned}$$

En el caso de un metal, K sería mucho mayor, pero se compensaría con los valores más elevados de w y ρ , y la magnitud $2K/\rho w c_v$ sería todavía inferior a 155 nm. Se ve, por tanto, que esto es mucho menor que el valor usual de una longitud de onda de una onda de compresión (155 nm es la longitud de onda de la luz ultravioleta) y se cumple la condición adiabática. En consecuencia, deducimos que, a la vista de las propiedades de los materiales usuales, *los cambios de volumen que tienen lugar bajo la influencia de una onda longitudinal son adiabáticos a las frecuencias ordinarias y no isotérmicos.*

Volviendo ahora a la expresión de la velocidad de una onda longitudinal e identificando $(-\Delta V/V \Delta P)$ con el coeficiente de compresibilidad *adiabático* κ_s , se tiene finalmente

$$w = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_s}}.$$

Según la Sección 5.5, para un gas ideal,

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s = \frac{1}{\gamma P},$$

$$\text{y} \quad \rho = \frac{\mathcal{M}}{v},$$

siendo \mathcal{M} la masa molar y v el volumen molar. De donde,

$$w = \sqrt{\frac{\gamma P v}{\mathcal{M}}},$$

o sea,

$$\boxed{w = \sqrt{\frac{\gamma R \theta}{\mathcal{M}}}} \quad (5-12)$$

La Ecuación (5-12) nos permite calcular w a partir de medidas experimentales de w y θ . Por ejemplo, la velocidad del sonido en el aire a 0°C es de unos 331 m/s. Por tanto, utilizando los valores

$$w = 331 \text{ m/s},$$

$$\theta = 273 \text{ K},$$

$$R = 8.31 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K},$$

$$\mathcal{M} = 28.96 \text{ kg/kmol},$$

se obtiene

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{\mathcal{M}w^2}{R\theta}, \\ &= \frac{(28.96 \text{ kg/kmol})(331 \text{ m/s})^2}{(8.31 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K})(273 \text{ K})}, \\ &= 1.40.\end{aligned}$$

La velocidad de una onda sonora en un gas puede medirse de una forma aproximada por medio del tubo de Kundt. Se llena con gas un tubo cilíndrico cerrado en un extremo y se coloca en el otro extremo un pistón móvil capaz de vibrar paralelamente al eje del tubo. Dentro del tubo hay una pequeña cantidad de un polvo ligero. Para una frecuencia dada, se puede encontrar una posición del pistón en la que se produzcan ondas estacionarias. En estas condiciones se acumulan en los nodos pequeños montones de polvo. La distancia entre dos nodos adyacentes cualesquiera es de una semilongitud de onda y la velocidad de las ondas es igual al producto de la frecuencia por la longitud de onda.

5.8. TERMOMETRIA ACUSTICA

Se consigue mayor precisión utilizando un interferómetro acústico en un extremo del cual hay un emisor de ondas, tal como un cristal piezoeléctrico, y en el otro un receptor. Manteniendo constante la distancia entre ellos y variando la frecuencia, se observan las diversas resonancias que corresponden a distintos números de antinodos. La frecuencia de las ondas de compresión puede variarse desde las frecuencias audibles hasta las ultrasónicas, pero deben aplicarse correcciones para los errores debidos a la viscosidad, conducción del calor y absorción en la capa límite. La Ecuación (5-12) puede utilizarse para determinar la temperatura θ de gas ideal representando la raíz cuadrada de la velocidad del sonido en función de la presión. Entonces

$$\theta = \frac{w_0^2 \mathcal{M}}{\gamma R}, \quad (5-13)$$

siendo w_0^2 la extrapolación del cuadrado de la velocidad del sonido a presión nula, lo cual asegura las condiciones de gas ideal.

A causa de las inconsistencias halladas en las mediciones de temperatura por debajo de 20 K, Plumb y Cataland, en el National Bureau of Standards, desarrollaron el termómetro acústico que puede alcanzar una reproducibilidad de 0.001 K a 2 K y 0.005 K a 20 K. En la Figura 5.11 se indican sus resultados para el punto triple de equilibrio del hidrógeno utilizando ^4He como gas de medida.

El uso de la Ecuación (5-13) precisa el conocimiento de la constante R

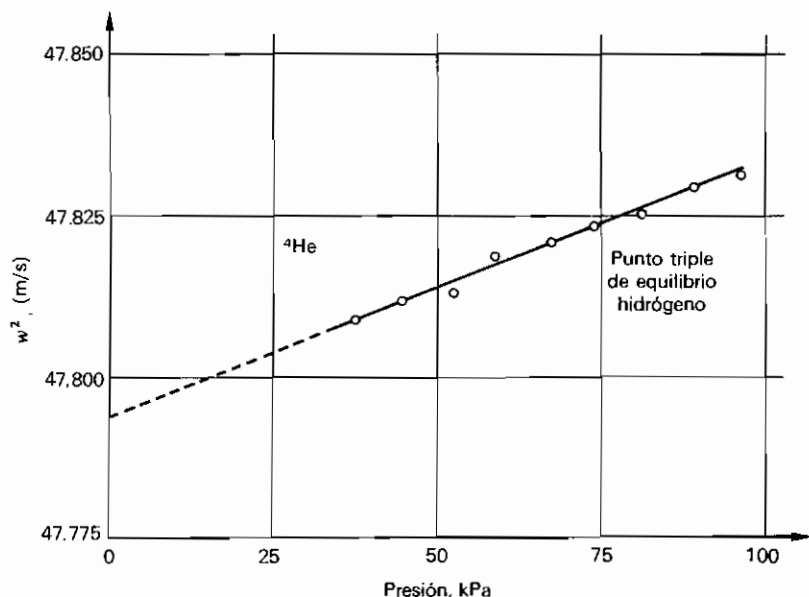


Figura 5.11. Representación del cuadrado de la velocidad de una onda ultrasónica en función de la presión. (Cataland y Plumb, 1973.)

de los gases con el fin de determinar una temperatura de gas ideal. A. R. Colclough y sus colegas del National Physical Laboratory de Gran Bretaña utilizaron un interferómetro acústico trabajando a la única temperatura definida, a saber, el punto triple del agua a 273.16 K, para determinar la constante universal de los gases R . Con el argón como gas de medida, encontraron, en 1979, un valor de R de 8.31448 J/mol·K que concuerda, dentro de los límites de las imprecisiones aleatorias, con el valor de Batuecas hallado a partir de las experiencias de densidad límite, discutidas anteriormente en este mismo capítulo.

5.9. EL CRITERIO MICROSCOPICO

Hemos insistido en el hecho de que las consideraciones de la termodinámica clásica se basan en un criterio enteramente macroscópico. Los sistemas se describen mediante sus propiedades a gran escala, o macropropiedades. El primer principio de la termodinámica es una relación entre las magnitudes físicas fundamentales, trabajo, energía interna y calor. Cuando se aplica el primer principio a una clase determinada de sistemas, se obtiene una relación general que se cumple para *cualquier* miembro de dicha clase, pero que no contiene magnitudes o propiedades de un sistema particular que lo distinguen de otro. Por ejemplo, la Ecuación (4-13)

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_v,$$

se cumple para todos los sistemas hidrostáticos, ya sean sólidos, líquidos o gaseosos. Permite calcular C_V para un sistema hidrostático, *siempre que se conozca la energía interna*, en función de θ y V . El calor transferido durante un proceso isocórico (Sec. 4.10), que es

$$Q_V = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_V d\theta,$$

puede calcularse cuando se conoce C_V en función de θ , para el sistema particular considerado. Pero nada, en la termodinámica clásica, proporciona información detallada concerniente a U o a C_V .

Otra limitación de la termodinámica clásica es su incapacidad para proporcionar la ecuación de estado de cualquier sistema deseado. Para utilizar cualquier ecuación termodinámica en que intervengan P , V , θ y las derivadas $(\partial P/\partial V)_\theta$, $(\partial V/\partial \theta)_P$ y $(\partial \theta/\partial P)_V$, es preciso disponer de una ecuación de estado. Muy a menudo son útiles los valores experimentales, pero no siempre es factible la realización de los experimentos necesarios. Si se lleva a cabo una experiencia con oxígeno, por ejemplo, sólo se obtienen las constantes numéricas de su ecuación de estado, y nada concerniente a los valores de las constantes para cualquier otro gas.

Para obtener información detallada acerca de las coordenadas termodinámicas y de las propiedades térmicas de los sistemas sin recurrir a medidas experimentales, se precisan cálculos basados en las propiedades y el comportamiento de las moléculas del sistema. Existen dos teorías microscópicas; una de ellas es la denominada *teoría cinética*, y la otra es la *mecánica estadística*. Ambas teorías se ocupan de las moléculas, de su movimiento interno, de sus choques mutuos y con cualquier pared existente, y de sus fuerzas de interacción. Utilizando las leyes de la mecánica y la teoría de la probabilidad, la teoría cinética se ocupa de los detalles del movimiento y del choque molecular y es capaz de tratar las siguientes situaciones de *no equilibrio*:

1. Moléculas que escapan de un recipiente por un orificio, proceso denominado *efusión*.
2. Moléculas moviéndose en una conducción bajo la acción de una diferencia de presión, movimiento denominado *flujo laminar*.
3. Moléculas con un cierto momento lineal que atraviesan un plano y se mezclan con moléculas de menor momento lineal, proceso molecular causante de la *viscosidad*.
4. Moléculas con una cierta energía cinética que atraviesan un plano y se mezclan con moléculas de menor energía, proceso causante de la *conducción del calor*.
5. Moléculas de un tipo que atraviesan un plano y se mezclan con moléculas de otro tipo, el proceso se denomina *difusión*.
6. Combinación química entre dos o más clases de moléculas, tiene lugar con velocidad finita y recibe el nombre de *cinética química*.

7. Desigualdad de los choques moleculares sobre las diversas caras de un objeto muy pequeño suspendido en un fluido; esta diferencia da origen a un movimiento aleatorio, en zigzag, de la partícula suspendida y que se denomina *movimiento browniano*.

La mecánica estadística elude los detalles mecánicos concernientes a los movimientos moleculares y se ocupa sólo de los aspectos energéticos de las moléculas. Se basa fundamentalmente en la teoría de la probabilidad, pero es matemáticamente más sencilla que la teoría cinética, aunque conceptualmente es más sutil. Sólo es posible tratar estados de equilibrio, pero de un modo uniforme y directo, así que una vez conocidos los niveles de energía de las moléculas o de los sistemas de moléculas se lleva a cabo un programa de cálculos mediante el cual se obtienen la ecuación de estado, la energía y otras funciones termodinámicas.

En este capítulo nos limitaremos a tratar una pequeña parte de la teoría cinética de un gas ideal. En el Capítulo 11 se hará un tratamiento simplificado de la mecánica estadística.

5.10. ECUACION DE ESTADO DE UN GAS IDEAL

Las hipótesis fundamentales de la teoría cinética de un gas ideal son las siguientes:

1. Cualquier pequeña muestra de gas contiene un gran número de moléculas N . Para una especie química cualquiera, todas las moléculas son idénticas. Si m es la masa de cada molécula, la masa total es mN . Si \mathcal{M} designa la masa molar en kilogramos por kilomol (antes denominada *peso molecular*), el número de moles es

$$n = \frac{mN}{\mathcal{M}}.$$

El número de moléculas por mol de gas es el *número de Avogadro* N_A , siendo

$$N_A = \frac{N}{n} = \frac{\mathcal{M}}{m} = 6.0225 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}.$$

Dado que un mol de gas ideal a 273 K y a la presión atmosférica normal ocupa un volumen de $2.24 \times 10^4 \text{ cm}^3$, en un volumen de 1 cm^3 hay aproximadamente 3×10^{19} moléculas y 3×10^{16} moléculas por mm^3 , e incluso en un volumen tan pequeño como es una micra cúbica hay 3×10^7 moléculas.

2. Las moléculas de un gas ideal se imaginan semejantes a pequeñas esferas rígidas, que se hallan en constante movimiento aleatorio. Dentro de los límites de temperatura y presión propios de un gas ideal, la distancia

media entre moléculas próximas es grande comparada con el tamaño de una molécula. El diámetro de una molécula es del orden de $2 \text{ ó } 3 \times 10^{-10} \text{ m}$. En condiciones normales, la distancia media entre moléculas es de unas 50 veces su diámetro.

3. Se admite que las moléculas de un gas ideal no ejercen fuerzas de atracción o repulsión sobre otras moléculas, salvo cuando chocan entre sí o con una pared. Entre dos choques se mueven, por tanto, con movimiento rectilíneo uniforme.
4. La porción de pared con la cual choca una molécula se considera lisa, y se supone que el choque es perfectamente elástico. Si w es la velocidad de una molécula que se aproxima a la pared, después del choque con ésta sólo cambia de w_{\perp} a $-w_{\perp}$ la componente w_{\perp} de la velocidad que es perpendicular a la pared, o sea, un cambio total de $-2w_{\perp}$.
5. Si no hay campo exterior de fuerzas, dentro del recipiente las moléculas se distribuyen uniformemente. La *densidad molecular* N/V se supone constante, de modo que en cualquier pequeño elemento de volumen dV hay dN moléculas, siendo

$$dN = \frac{N}{V} dV.$$

En teoría cinética, el infinitésimo dV debe satisfacer las mismas condiciones que en termodinámica, a saber, que es pequeño comparado con V , pero suficientemente grande para que dN sea un número grande. Si, por ejemplo, un volumen de 1 cm^3 contiene 10^{19} moléculas, una millonésima de centímetro cúbico contendrá todavía 10^{13} moléculas y se considerará un elemento diferencial de volumen.

6. No existe dirección preferente alguna para la velocidad de cualquier molécula, de forma que en todo instante hay tantas moléculas moviéndose en una dirección como en cualquier otra.
7. No todas las moléculas tienen la misma velocidad. En todo instante algunas moléculas se mueven lentamente mientras otras lo hacen rápidamente, de modo que se puede considerar que las velocidades cubren el intervalo entre cero y la velocidad de la luz. Dado que la mayor parte de velocidades moleculares son muy inferiores a la de la luz, no se introduce ningún error al integrar la velocidad entre 0 e ∞ . Si dN_w representa el número de moléculas con velocidades comprendidas entre w y $w + dw$, se supone que dN_w permanece constante en el equilibrio, aunque las moléculas estén continuamente chocando y modificando sus velocidades.

Ya que los vectores velocidad de las moléculas de un gas no tienen dirección preferente, consideremos un vector velocidad w arbitrario dirigido desde el punto O al área elemental dA' , en la Figura 5.12. Es importante saber cuántas moléculas tienen vectores velocidad en las proximidades de w . Este cálculo se basa en el concepto de *ángulo sólido*. Tomando O como origen de las coordenadas polares r , θ y ϕ , construimos una esfera de radio r . El área

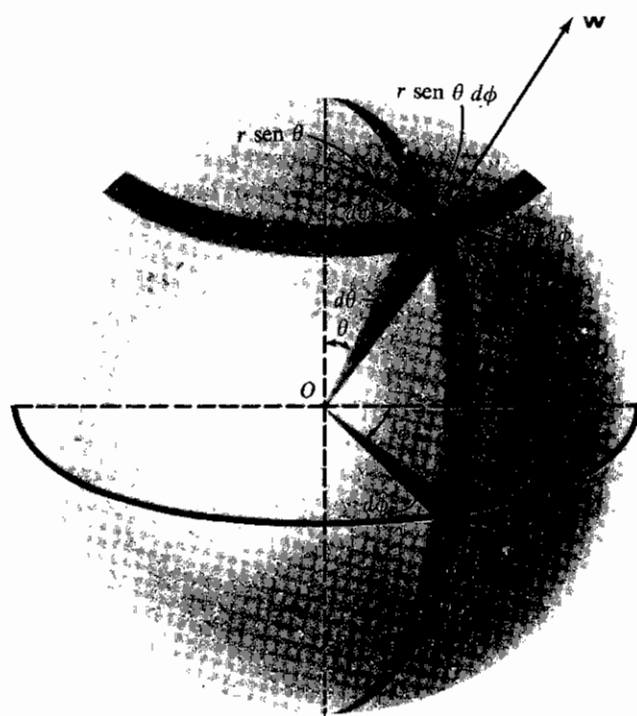


Figura 5.12. El ángulo sólido a $d\Omega = \text{sen } \theta \, d\theta \, d\phi$.

dA' , sobre la superficie de dicha esfera, limitada por dos circunferencias cuyas latitudes difieren en $d\theta$ y por dos circunferencias cuyas longitudes difieren en $d\phi$, vale

$$dA' = (r \, d\theta)(r \, \text{sen } \theta \, d\phi).$$

El ángulo sólido $d\Omega$, formado por las rectas que parten de O y se apoyan en el contorno de dA' , es por definición

$$d\Omega = \frac{dA'}{r^2} = \frac{(r \, d\theta)(r \, \text{sen } \theta \, d\phi)}{r^2},$$

o sea, (5-14)

Dado que la mayor área posible sobre la superficie de la esfera es la de la esfera completa, $4\pi r^2$, el ángulo sólido máximo es 4π sr (*estereorradianes*).

Las moléculas con vectores velocidad en las proximidades de w tendrán velocidades comprendidas entre w y $w+dw$ y direcciones en el interior del ángulo sólido $d\Omega$ alrededor de w . Si dN_w es el número de moléculas con velocidades entre w y $w+dw$, la fracción de *estas* moléculas cuyas direcciones

se encuentran en el interior del ángulo sólido $d\Omega$ es $d\Omega/4\pi$, así que el número de moléculas dentro del intervalo dw de velocidades, y en los intervalos $d\theta$ de θ y $d\phi$ de ϕ , viene dado por

$$d^3N_{w, \theta, \phi} = dN_w \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (5-15)$$

ecuación que expresa el hecho de que las *velocidades moleculares no tienen dirección preferida*.

Consideremos ahora que este grupo de moléculas se aproxima a una pequeña área dA de la pared del recipiente. Muchas de estas moléculas experimentarán choques a lo largo del camino, pero si sólo consideramos aquellos miembros del grupo que se encuentran dentro del cilindro (Fig. 5.13) cuyo lado generatriz tiene una longitud $w d\tau$, siendo $d\tau$ un intervalo de

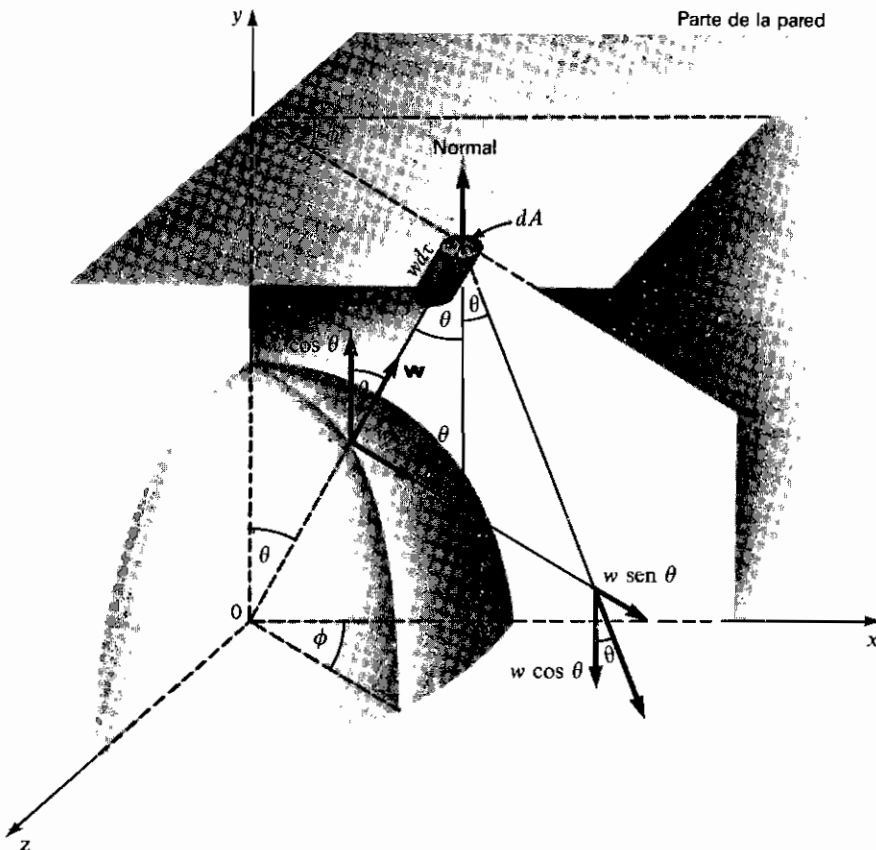


Figura 5.13. Todas las moléculas situadas dentro del cilindro de longitud $w d\tau$ inciden en el área dA formando un ángulo θ con la normal. La componente perpendicular de la velocidad $w \cos \theta$ se invierte, pero la componente paralela $w \sin \theta$ permanece invariable.

tiempo tan corto que en él no se producen choques, entonces *todas* las $d^3 N_{w,\theta,\phi}$ moléculas *del interior de este cilindro* chocarán con dA . El volumen dV del cilindro es

$$dV = w d\tau \cos \theta dA, \quad (5-16)$$

y si V es el volumen total del recipiente, sólo la fracción dV/V de moléculas estará contenida dentro del cilindro. Por tanto, el número de moléculas (intervalo de velocidad, dw ; intervalo de θ , $d\theta$; intervalo de ϕ , $d\phi$) que chocan con dA en un tiempo $d\tau$ viene dado por

$$d^3 N_{w,\theta,\phi} \frac{dV}{V}, \quad (5-17)$$

que expresa el hecho de que *las moléculas no tienen posición preferente*.

De acuerdo con las hipótesis fundamentales, un choque molecular es perfectamente elástico. Por tanto, se deduce que una molécula moviéndose con velocidad w en una dirección que forma un ángulo θ con la normal a la pared sólo experimentará cambio en su componente perpendicular de velocidad, como indica la Figura 5.13. Además, el cambio total del momento lineal debido al choque es

$$\text{Cambio del momento lineal por choque} = -2mw \cos \theta. \quad (5-18)$$

Ahora bien,

$$\begin{aligned} \text{Cambio total} &= \left[\begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{moléculas de} \\ \text{velocidad } w \text{ en} \\ \text{el ángulo} \\ \text{sólido } d\Omega \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{Fracción de} \\ \text{estas moléculas} \\ \text{que inciden} \\ \text{sobre } dA \text{ en el} \\ \text{tiempo } d\tau \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{Cambio del} \\ \text{momento} \\ \text{lineal por} \\ \text{choque} \end{array} \right] \\ &= \left(dN_w \frac{d\Omega}{4\pi} \right) \left(\frac{dV}{V} \right) (-2mw \cos \theta) \\ &= \left(\frac{dN_w}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi \right) \left(\frac{1}{V} w d\tau \cos \theta dA \right) (-2mw \cos \theta). \\ &\quad \quad \quad [\text{Ec. (5-14)}] \quad \quad \quad [\text{Ec. (5-16)}] \quad \quad \quad [\text{Ec. (5-18)}] \end{aligned}$$

El cambio en el momento lineal por unidad de tiempo y de área, debido a los choques en todas las direcciones, es la presión dP_w ejercida por la pared sobre las dN_w moléculas de gas. Invertiendo el signo del cambio de momento lineal, se obtiene la presión dP_w ejercida por las dN_w moléculas *sobre la pared*:

$$dP_w = mw^2 \frac{dN_w}{V} \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \right). \quad (5-19)$$

La magnitud entre paréntesis es de integración inmediata y su valor resulta ser $\frac{1}{3}$, de modo que la presión total debida a las moléculas de todas las velocidades viene dada por

$$PV = \frac{1}{3}m \int_0^{\infty} w^2 dN_w.$$

La media de los cuadrados de las velocidades moleculares $\langle w^2 \rangle$ se define así

$$\langle w^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} w^2 dN_w, \quad (5-20)$$

de modo que se tiene

$$PV = \frac{1}{3}Nm\langle w^2 \rangle,$$

o sea,

$$PV = \frac{2}{3}N(\frac{1}{2}m\langle w^2 \rangle). \quad (5-21)$$

La magnitud $\frac{1}{2}m\langle w^2 \rangle$ es la energía cinética media por molécula. Comparando nuestra ecuación de estado teórica con la experimental, vemos que debe existir una relación entre la energía cinética media por molécula y la temperatura del gas ideal. Así,

$$\frac{2}{3}N(\frac{1}{2}m\langle w^2 \rangle) = nR\theta.$$

Pero N/n es el número de moléculas por mol, o número de Avogadro N_A , de modo que

$$\frac{1}{2}m\langle w^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \theta = \frac{3}{2} k\theta, \quad (5-22)$$

siendo k la constante de Boltzmann, dada por

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.3143 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}}{6.0225 \times 10^{26} \text{ moléculas/kmol}} = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K}.$$

En esta deducción, la energía media por molécula, $\frac{1}{2}m\langle w^2 \rangle$, es exclusivamente energía cinética de traslación. Esta es la única clase de energía que puede poseer una molécula esférica rígida, no influida por las que tiene en sus proximidades. Por esto nos hemos limitado a considerar sólo moléculas monoatómicas. Las moléculas diatómicas y poliatómicas pueden, además, girar y vibrar y, por tanto, cabe esperar que posean energía cinética de rotación y de vibración, así como energía potencial de vibración, incluso aunque no existan fuerzas entre ellas y las de sus proximidades.

En este punto merece la pena comparar el simbolismo empleado en nuestro estudio de la teoría cinética con el utilizado en termodinámica. La

Tabla 5.4 lo muestra. La forma molecular de la ecuación del gas ideal tiene otra forma sencilla. Dado que $PV = \frac{2}{3} N (\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle)$ y $\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle = \frac{3}{2} k\theta$, se tiene

$$PV = (\frac{2}{3} N)(\frac{3}{2} k\theta) = Nk\theta$$

y

$$P = \frac{N}{V} k\theta. \quad (5-23)$$

Tabla 5.4. Comparación de símbolos

Termodinámica	Teoría cinética
M' = Masa del sistema	N = Número de moléculas
n = Número de moles	m = Masa de una molécula
M = Masa por mol = M'/n (masa molar; peso molecular)	N_A = Moléculas por mol = N/n (número de Avogrado)
R = Constante universal de los gases	k = Constante de Boltzmann = R/N_A
V = Volumen	V = Volumen
ρ = Densidad = M'/V	Densidad molecular = N/V

PROBLEMAS

5.1. Una corriente de aire es impulsada con velocidad w hacia un obstáculo fijo. Supóngase que la masa m de aire es interceptada adiabáticamente por el obstáculo.

(a) Demostrar que la elevación de la temperatura de esta masa de aire viene dada por

$$\Delta T = \frac{w^2}{5R/M},$$

siendo M el peso molecular del aire.

(b) Calcular ΔT cuando $w = 600$ mi/hr.

(c) Aplicar la ecuación de (a) a un meteorito que se mueve en una atmósfera fija a una velocidad de 20 mi/seg. ¿Qué ocurriría?

5.2. Un depósito cilíndrico vertical, de longitud mayor que 0.76 m, tiene su extremo superior cerrado por un pistón sin rozamiento, perfectamente ajustado y de peso despreciable. Dentro del depósito la presión absoluta del aire es de 1 atm. (1 atm = 1.013×10^5 Pa.) Se hace descender al pistón vertiendo lentamente mercurio sobre él, de modo que la temperatura del aire se mantenga constante. ¿Cuál es la longitud de la columna de aire cuando el mercurio comienza a derramarse por la pared superior del cilindro?

5.3. Se vierte mercurio por la rama abierta de un tubo de vidrio en forma de J cuya rama corta está cerrada, atrapando algo de aire en dicha rama. Suponiendo que el aire se comporta como un gas ideal, ¿cuánto mercurio puede introducirse sin que rebese? Las longitudes de las ramas larga y corta son 1 y 0.5 m, respectivamente, y pueden despreciarse los efectos debidos a la curvatura del fondo. Suponer que la presión atmosférica es 75 cm de Hg.

5.4. Una probeta cilíndrica de vidrio de 15 cm de altura y 35 cm² de sección contiene agua hasta la señal de 10 cm. Se coloca una cartulina sobre la boca y se sujeta a la vez que se invierte la probeta. ¿Qué masa de agua ha de dejarse salir de la probeta para que el resto pueda permanecer en ella? Despreciar el peso de la cartulina. (Precaución: Hacer la prueba en un fregadero.)

5.5. Dos ampollas que contienen aire, una de las cuales tiene un volumen triple que la otra, están unidas por un capilar de volumen despreciable y se hallan inicialmente a la misma temperatura.

¿Hasta qué valor debe aumentarse la temperatura del aire contenido en la ampolla mayor para que la presión se duplique? Despreciar la conducción de calor a través del aire del capilar.

5.6. (a) Demostrar que el coeficiente de dilatación β de un gas y el factor de compresibilidad están ligados por la relación:

$$\beta = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \theta} \right)_P.$$

(b) Demostrar que la compresibilidad isotérmica κ de un gas ideal viene dada por la relación:

$$\kappa = \frac{1}{P} - \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_\theta.$$

5.7. Desarrollar las ecuaciones que siguen en la forma

$$Pv = R\theta \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right),$$

y determinar en cada caso el segundo coeficiente del virial:

$$(a) \quad \left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R\theta \quad (\text{van der Waals}).$$

$$(b) \quad P = \frac{R\theta(1 - c/v\theta^3)}{v^2} \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{A_0(1 - a/v)}{v^2} \quad (\text{Beattie-Bridgman}).$$

$$(c) \quad Pv = R\theta + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (\text{otro tipo de desarrollo del virial}).$$

$$(d) \quad P = \frac{R\theta}{v - b} e^{-a/R\theta v} \quad (\text{Dieterici}).$$

5.8. Un gas ideal está contenido en un cilindro provisto de un pistón, hermético y sin rozamiento, de área A . Cuando la presión es la atmosférica P_0 , la cara del pistón se halla a una distancia l del extremo cerrado. Desplazando el pistón una distancia x se comprime el gas. Calcular la constante del resorte, o fuerza constante, \mathcal{F}/x , (a) en condiciones isotérmicas, (b) en condiciones adiabáticas. (c) ¿En qué aspecto es superior una almohadilla de gas a un resorte de acero? (d) Utilizando la Ecuación (4-14), demostrar que para un gas ideal, $C_P - C_V = nR$.

5.9. La temperatura de un gas ideal en un capilar de sección transversal constante varía linealmente de un extremo ($x=0$) al otro ($x=L$), de acuerdo con la ecuación

$$\theta = \theta_0 + \frac{\theta_L - \theta_0}{L} x.$$

Si el volumen del capilar es V y la presión P es uniforme en todo él, demostrar que el número n de moles de gas viene dado por

$$PV = nR \frac{\theta_L - \theta_0}{\ln(\theta_L/\theta_0)}.$$

Mostrar que si $\theta_L = \theta_0 = \theta$, la ecuación anterior se reduce a $PV = nR\theta$.

5.10. Demostrar que el trabajo realizado por un gas ideal de capacidades caloríficas constantes durante una expansión adiabática cuasi-estática es igual a

$$(a) \quad W = C_V(\theta_i - \theta_f).$$

$$(b) \quad W = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}.$$

$$(c) \quad W = \frac{P_f V_f}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_i}{P_f} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right].$$

- 5.11. (a) Probar que el calor transferido durante un proceso infinitesimal cuasi-estático de un gas ideal puede escribirse

$$dQ = \frac{C_V}{nR} V dP + \frac{C_P}{nR} P dV.$$

Aplicando esta ecuación a un proceso adiabático, demostrar que $PV^\gamma = \text{const.}$

(b) Un gas ideal, ocupando un volumen de 1.5 litros y a una presión de 10 atm, experimenta una expansión adiabática cuasi-estática hasta una presión de 1.25 atm. Suponiendo que γ tiene un valor constante de 1.4, ¿cuál es el volumen final? ¿Cuánto trabajo ha realizado?

- 5.12. (a) Deducir la siguiente fórmula para un proceso adiabático cuasi-estático de un gas ideal, suponiendo γ constante:

$$\theta V^{\gamma-1} = \text{const.}$$

(b) Aproximadamente 100 ms después de la explosión de una bomba de fisión de uranio la «bola de fuego» está formada por una esfera de gas de unos 15 m de radio y a la temperatura de 300 000 K. Haciendo hipótesis simplificadoras, estimar para qué radio sería su temperatura de 3000 K.

- 5.13. (a) Deducir la siguiente fórmula para un proceso adiabático cuasi-estático de un gas ideal, suponiendo γ constante:

$$\frac{\theta}{P^{(\gamma-1)/\gamma}} = \text{const.}$$

(b) Se realiza una compresión adiabática y cuasi-estática de helio ($\gamma = \frac{5}{3}$) a 300 K y 1 atm hasta una presión de 5 atm. ¿Cuál será la temperatura final, suponiendo que el helio se comporta como gas ideal?

- 5.14. Un cilindro horizontal aislado contiene un pistón no conductor, sin rozamiento. A cada lado del pistón hay 54 litros de un gas ideal monoatómico, a 1 atm y 273 K. Se suministra calor lentamente al gas de la izquierda hasta que el pistón ha comprimido al gas de la derecha a 7.59 atm.

- ¿Cuánto trabajo se ha realizado sobre el gas de la derecha?
- ¿Cuál es la temperatura final del gas de la derecha?
- ¿Cuál es la temperatura final del gas de la izquierda?
- ¿Cuánto calor se ha suministrado al gas de la izquierda?

5.15. Una cámara vacía de paredes no conductoras está comunicada mediante una válvula con un gasómetro, donde la presión es P_0 y la temperatura θ_0 . Se abre ligeramente la válvula y penetra helio en la cámara hasta que la presión en su interior es P_0 . Suponiendo que el helio se comporta como un gas ideal de capacidades caloríficas constantes, demostrar que la temperatura final del helio en la cámara es $\gamma\theta_0$.

5.16. Una cámara aislada de paredes gruesas contiene n_i moles de helio a una presión elevada P_i . Se comunica una válvula con un gran gasómetro casi vacío en el que la presión se mantiene constante en el valor P_0 , muy aproximadamente igual a la presión atmosférica. Se abre ligeramente la válvula y el helio penetra lenta y adiabáticamente dentro del gasómetro, hasta que se igualan las presiones a ambos lados de la válvula. Suponiendo que el helio se comporta como un gas ideal de capacidades caloríficas constantes, demostrar que:

- (a) La temperatura final del gas en la cámara es

$$\theta_f = \theta_i \left(\frac{P_f}{P_i} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

- (b) El número de moles de gas que quedan en la cámara es

$$n_f = n_i \left(\frac{P_f}{P_i} \right)^{1/\gamma}.$$

(c) La temperatura final del gas en el gasómetro es

$$\theta' = \frac{\theta_i}{\gamma} \frac{1 - P_f/P_i}{1 - (P_f/P_i)^{1/\gamma}}.$$

(Sugerencia: Véase Prob. 4.11.)

5.17. (a) Si y es la altura por encima del nivel del mar, demostrar que la disminución de presión atmosférica debida a un aumento de altura dy viene dada por

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{R\theta} dy,$$

siendo M el peso molecular del aire, g la aceleración de la gravedad y θ la temperatura absoluta a la altura y .

(b) Si la disminución de presión en (a) se debe a una expansión adiabática, demostrar que

$$\frac{dP}{P} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{d\theta}{\theta}.$$

(c) A partir de (a) y (b), utilizando algunos datos numéricos de la Sección 5.7, calcular $d\theta/dy$ en grados por kilómetro.

5.18. Una bola de acero de 10 g de masa está colocada en un tubo de 1 cm² de sección. El tubo se halla unido a un depósito de aire de 5 litros de capacidad, siendo la presión del aire 76 cm de mercurio.

(a) ¿Cuál será el período de vibración de la bola?

(b) Si la bola se mantiene inicialmente en una posición en la cual la presión del gas es exactamente la atmosférica y a continuación se la deja caer, ¿cuánto descenderá antes de iniciar de nuevo la subida?

5.19. Una bola de acero de 8 g de masa está colocada en un tubo de 1.2 cm² de sección. El tubo se halla unido a un depósito de aire de 6 litros de capacidad, siendo la presión del aire 76 cm de mercurio.

(a) ¿Cuál será el período de vibración de la bola?

(b) Si la bola se mantiene inicialmente en una posición en la cual la presión del gas es exactamente la atmosférica y a continuación se la deja caer, ¿cuánto descenderá antes de iniciar de nuevo la subida?

5.20. Un recipiente de 5270 cm³ de volumen contiene dióxido de carbono. Una bola de 16.65 g de masa, colocada en un tubo de 2.01 cm² de sección, vibra con un período de 0.834 seg. ¿Cuál es el valor de γ si la lectura en el barómetro es de 72.3 cm?

5.21. Se vierte mercurio en un tubo en U de ramas abiertas hasta que la longitud total del mercurio sea h .

(a) Si se hace descender el nivel del mercurio en una rama del tubo y después se le deja oscilar con una pequeña amplitud, demostrar que, despreciando el rozamiento, el período τ_1 viene dado por

$$\tau_1 = 2\pi \sqrt{\frac{h}{2g}}.$$

(b) Se cierra ahora una rama del tubo en U de forma que la longitud de la columna de aire atrapado sea L , y se hace oscilar de nuevo el mercurio. Suponiendo despreciable el rozamiento, que el aire es un gas ideal y que las variaciones de volumen son adiabáticas, demostrar que el período τ_2 es ahora

$$\tau_2 = 2\pi \sqrt{\frac{h}{2g + \gamma h_0 g/L}},$$

siendo h_0 la altura de la columna barométrica.

(c) Demostrar

$$\gamma = \frac{2L}{h_0} \left(\frac{\tau_1^2}{\tau_2^2} - 1 \right).$$

5.22. Probar que la expresión que da la velocidad de una onda longitudinal en un gas ideal puede transformarse en

$$w = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s}.$$

5.23. ¿Cuál es la velocidad de una onda longitudinal en argón a 20°C?

5.24. Una onda estacionaria de frecuencia igual a 1100 Hz en una columna de metano a 20°C provoca nodos separados entre sí 20 cm. ¿Cuál es el valor de γ ?

5.25. La velocidad de una onda longitudinal en una mezcla de helio y neón a 300 K es de 758 m/seg. ¿Cuál es la composición de la mezcla?

5.26. El peso atómico del yodo es 127. Una onda estacionaria en vapor de yodo a 400 K provoca nodos separados entre sí 6.77 cm cuando la frecuencia es de 1000 Hz. ¿Es el vapor de yodo monoatómico o diatómico?

5.27. Determinar la temperatura del gas helio en un interferómetro acústico con el que se obtuvieron los datos de la Figura 5.11.

5.28. Se dobla en forma de L un tubo de vidrio abierto, de sección constante, una rama se sumerge en un líquido de densidad ρ' y la otra, de longitud L , permanece en el aire en posición horizontal. Se hace girar el tubo alrededor del eje de la rama vertical, con velocidad angular constante ω . Demostrar que la altura y alcanzada por el líquido en la rama vertical es

$$y = \frac{P_0(1 - e^{-\omega^2 L^2 / 2R\theta})}{g\rho'},$$

siendo P_0 la presión atmosférica, M el peso molecular del aire y g la aceleración de la gravedad.

5.29. Un mol de un gas ideal paramagnético obedece a la ley de Curie, con una constante de Curie C_C . Supóngase que la energía interna U es función sólo de θ , de modo que $dU = C_{V,M} d\theta$, siendo $C_{V,M}$ una constante.

(a) Demostrar que la ecuación de la familia de superficies adiabáticas es

$$\frac{C_{V,M}}{R} \ln \theta + \ln V = \frac{\mu_0 M^2}{8\pi n R C_C} + \ln A,$$

siendo A una constante para cada superficie.

(b) Dibujar una de estas superficies sobre un diagrama θ/V .

5.30. La definición de la velocidad media de una molécula de un gas ideal es

$$\langle w \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty w dN_w.$$

Demostrar que el número de moléculas por unidad de área y por unidad de tiempo que golpean la pared del recipiente es igual a

$$\frac{N \langle w \rangle}{4V}.$$

5.31. La velocidad media cuadrática se define como $w_{MC} = \sqrt{\langle w^2 \rangle}$. Demostrar:

(a)
$$w_{MC} = \sqrt{\frac{3k\theta}{m}}.$$

(b)
$$w_{MC} = \sqrt{3/\gamma}$$
 veces la velocidad del sonido.

MOTORES, FRIGORIFICOS Y SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

6.1. TRANSFORMACION DE TRABAJO EN CALOR, Y VICEVERSA

Si se frotan entre sí dos piedras debajo del agua, el trabajo contra el rozamiento se transforma en energía interna que tiende a elevar su temperatura. Sin embargo, tan pronto como la temperatura de las piedras es superior a la del agua que las rodea, hay un flujo de calor hacia el agua. Si la masa de ésta es suficientemente grande o está fluyendo continuamente, no habrá elevación apreciable de temperatura, y el agua puede considerarse como fuente de calor. Dado que el estado de las piedras es el mismo al final del proceso que al principio, el resultado neto del mismo es simplemente la transformación de trabajo mecánico en calor. Análogamente, si se hace circular una corriente eléctrica por una resistencia sumergida, ya sea en agua corriente o en una gran masa de agua, existe una transformación de trabajo eléctrico en calor, sin modificación de las coordenadas termodinámicas del cable de la resistencia. En general, puede realizarse trabajo de cualquier clase W sobre un sistema en contacto con una fuente, dando origen a un flujo de calor Q sin alterar el estado del sistema. El sistema actúa simplemente como intermediario. Es evidente, según el primer principio, que el trabajo W es igual al calor Q ; o, dicho de otra forma, la transformación de trabajo en calor se realiza con un rendimiento del 100 por 100. Además, esta transformación puede seguir indefinidamente.

Para estudiar el fenómeno inverso, o sea, la transformación de calor en trabajo, debemos disponer también de un proceso o de una serie de procesos

mediante los cuales puede tener lugar tal transformación indefinidamente y sin suponer cambios en el estado de un sistema cualquiera. En principio, pudiera parecer que la expansión isotérmica de un gas ideal es un proceso adecuado para considerarlo en el estudio de la transformación de calor en trabajo. En este caso no hay cambio de energía interna, ya que la temperatura permanece constante y, por tanto, $-W=Q$, o sea, que el calor se ha convertido íntegramente en trabajo. Sin embargo, este proceso implica un cambio de estado del gas. El volumen aumenta y la presión disminuye hasta alcanzar la atmosférica, momento en que se detiene el proceso. Por consiguiente, no puede utilizarse indefinidamente.

Lo que se requiere es una serie de procesos mediante los cuales un sistema sea llevado de nuevo a su estado inicial, es decir, un *ciclo*. Cada uno de los procesos que constituye un ciclo puede suponer paso de calor hacia o desde el sistema, así como la realización de trabajo por o sobre el sistema. Así, para un ciclo completo

el número total de unidades de calor absorbido por el sistema lo designaremos mediante el símbolo $|Q_H|$,

el número total de unidades de calor cedido por el sistema lo designaremos mediante el símbolo $|Q_C|$, y

el número total de unidades de trabajo realizado por el sistema lo designaremos mediante el símbolo $|W|$.

Las tres magnitudes $|Q_H|$, $|Q_C|$ y $|W|$ deben expresarse en las mismas unidades. Cuando se hace así son *valores absolutos* representados solamente por *números positivos*.

En todos los capítulos de este libro, a excepción del presente, los símbolos Q y W son magnitudes algebraicas que pueden tomar valores tanto negativos como positivos. Por tanto, si se calcula el calor transferido como consecuencia de una imitación isotérmica, por ejemplo, y se obtiene el resultado $Q = -100$ J, esto requiere no sólo que $|Q|$ sea 100 J, sino también que se trata de calor *cedido* por el sistema a la fuente en contacto con el sistema. En este capítulo trataremos de motores y frigoríficos en los que conoceremos siempre el sentido de paso de Q y W , y solamente nos interesarán los valores absolutos de Q y W .

Si $|Q_H|$ es mayor que Q_C y si W es realizado por el sistema, el dispositivo mecánico mediante cuyo funcionamiento el sistema recorre el ciclo se denomina *motor térmico*. El objeto de un motor térmico es suministrar continuamente trabajo al exterior, realizando una y otra vez el mismo ciclo. El trabajo neto en un ciclo es la energía cedida y el calor absorbido por la sustancia que trabaja es la energía absorbida. El *rendimiento térmico* η del motor se define así:

$$\text{Rendimiento térmico} = \frac{\text{trabajo producido en cualesquiera unidades de energía}}{\text{calor absorbido en las mismas unidades de energía}},$$

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} \quad (6-1)$$

Aplicando el primer principio a un ciclo completo, y recordando que no hay variación de energía interna, se obtiene

$$|Q_H| - |Q_C| = |W|,$$

$$\text{y por tanto} \quad \eta = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|},$$

o sea,

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}} \quad (6-2)$$

De esta ecuación se deduce que η será la unidad (rendimiento del 100 por 100) cuando Q_C sea nulo. En otras palabras, si se puede construir un motor que trabaje de forma cíclica de modo que el sistema no ceda calor, la transformación del calor absorbido en trabajo tendrá lugar con un rendimiento del 100 por 100.

La transformación de calor en trabajo se realiza de ordinario en la práctica mediante dos tipos generales de motor: el *motor de combustión externa*, tal como el motor de Stirling y la máquina de vapor, y el *motor de combustión interna*, tal como el motor de gasolina y el motor diesel. En ambos tipos, un gas o una mezcla de gases contenidos en un cilindro experimenta un ciclo, haciendo, de este modo, que un pistón comunique a un eje un movimiento de rotación, venciendo una fuerza. En ambos motores es necesario que, en determinado instante del ciclo, el gas del cilindro sea llevado a alta temperatura y alta presión. En el motor de Stirling y en la máquina de vapor esto se consigue mediante un horno exterior. Sin embargo, la alta temperatura y alta presión alcanzadas en un motor de combustión interna se producen por la reacción química entre un combustible y aire, que tiene lugar en el propio cilindro. En el motor de gasolina, la combustión de la gasolina con aire tiene lugar con explosión por la acción de una chispa eléctrica. Sin embargo, en el motor diesel se utiliza como combustible un aceite pesado cuya combustión se hace más lentamente pulverizando el aceite dentro del cilindro a un ritmo adecuado.

6.2. EL MOTOR STIRLING

En 1816, antes incluso de poder hablar de ciencia termodinámica, un clérigo de la Iglesia de Escocia llamado Robert Stirling diseñó y patentó un motor de aire caliente que podía convertir en trabajo parte de la energía liberada al

quemar un combustible. El motor de Stirling fue útil y popular durante muchos años, pero, al desarrollarse las máquinas de vapor y los motores de combustión interna, finalmente cayó en desuso. El motor de Stirling está siendo ahora desarrollado por los ingenieros de Philips Corporation en Holanda y de Ford Motor Company para su utilización en automóviles. El motor de Stirling tiene un bajo nivel de emisiones de escape y elevados rendimientos para cargas variables, pero sus costes de fabricación son altos.

En la Figura 6.1a se indican esquemáticamente las etapas del funcionamiento de un motor de Stirling algo idealizado. Dos pistones, un pistón de expansión a la izquierda y un pistón de compresión a la derecha, están acoplados al mismo eje. Cuando el eje gira, dichos pistones se mueven en fase distinta, con la ayuda de conexiones articuladas adecuadas. El espacio comprendido entre los dos pistones se llena con gas, y la parte izquierda de dicho espacio se mantiene en contacto con una fuente caliente (combustible quemándose), mientras la parte derecha está en contacto con una fuente fría. Entre las dos partes del gas hay un dispositivo R , denominado *regenerador*, formado por un relleno de lana de acero o una serie de placas metálicas desviadoras, cuya conductividad térmica es suficientemente baja como para mantener la diferencia de temperatura entre los extremos caliente y frío, sin conducción de calor apreciable. El ciclo Stirling consiste en cuatro procesos esquematizados en la Figura 6.1a y que implican cambios de presión y de volumen representados (en condiciones ideales) sobre el diagrama PV de la Figura 6.1b.

- 1→2 Mientras el pistón de la izquierda permanece arriba, el pistón de la derecha sube hasta la mitad de su recorrido comprimiendo gas frío, en contacto con la fuente fría, y, por tanto, cediendo la cantidad $|Q_C|$ de calor. Se trata de una compresión aproximadamente isotérmica, representada en la Figura 6.1b como proceso rigurosamente isotérmico a la temperatura θ_C .
- 2→3 El pistón de la izquierda desciende y el derecho sube, de modo que no hay cambio de volumen, pero el gas es obligado a pasar por el regenerador desde el lado frío al caliente, y entra en la parte de la izquierda a la temperatura más alta θ_H . Para conseguir esto, el regenerador suministra al gas el calor $|Q_R|$. Obsérvese que el proceso 2→3, en la Figura 6.1b, es a volumen constante.
- 3→4 Ahora el pistón de la derecha permanece fijo mientras que el de la izquierda sigue descendiendo y en contacto con la fuente caliente, haciendo que el gas experimente una expansión aproximadamente isotérmica, durante la cual se absorbe el calor $|Q_H|$ a la temperatura θ_H , como se indica en la Figura 6.1b.
- 4→1 Ambos pistones se mueven en sentidos opuestos, forzando así al gas a pasar por el regenerador desde el lado caliente al frío y cediendo al regenerador aproximadamente la misma cantidad de calor $|Q_R|$ que absorbió en el proceso 2→3. El proceso tiene lugar prácticamente a volumen constante.

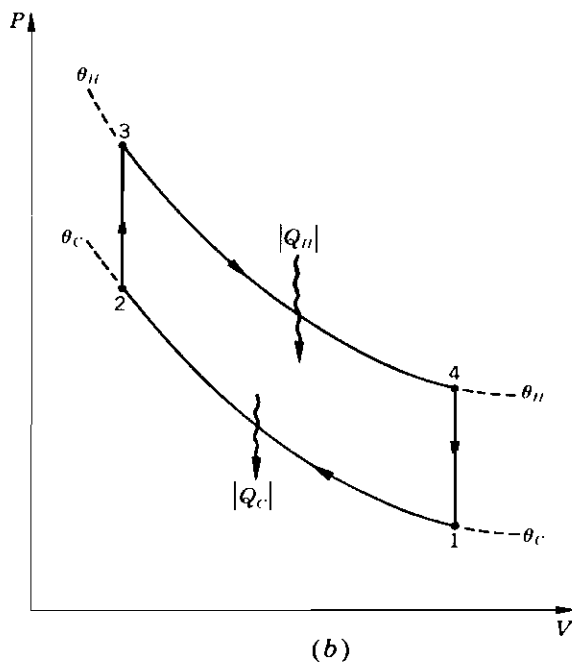
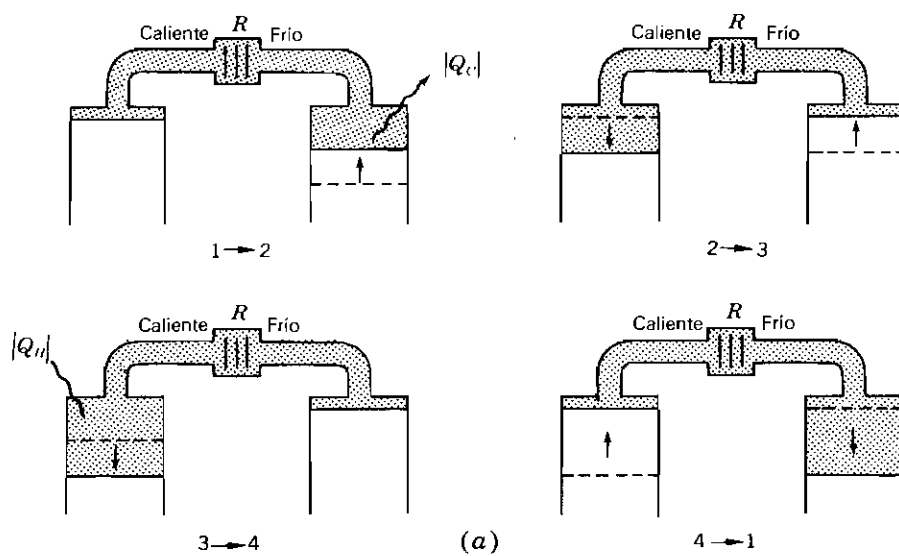


Figura 6.1. (a) Esquema de las etapas de funcionamiento de un motor de Stirling ideal. (Los números debajo de cada etapa se refieren a los procesos indicados en el diagrama PV de la Figura 6.1b.) (b) Ciclo de un motor Stirling ideal sobre un diagrama PV .

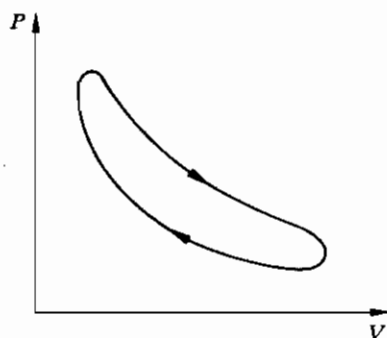


Figura 6.2. Diagrama PV de un motor de Stirling real.

El resultado neto del ciclo es la absorción del calor $|Q_H|$ a alta temperatura θ_H , la cesión del calor $|Q_C|$ a baja temperatura θ_C y la producción de trabajo $|W| = |Q_H| - |Q_C|$ al exterior, sin transferencia neta de calor resultante de los dos procesos a volumen constante. Debe destacarse que la Figura 6.1b se basa en las siguientes hipótesis: (1) el gas es ideal, (2) no hay fuga de gas, (3) no hay pérdida ni ganancia de calor a través de las paredes del cilindro, (4) no existe conducción de calor a través del regenerador, (5) no hay rozamiento. Un diagrama del indicador de un ciclo Stirling real se asemejaría mucho más al diagrama de la Figura 6.2. Aunque las idealizaciones citadas pudieran realizarse en la práctica, algo de calor $|Q_C|$ sería cedido a la temperatura más baja y, por consiguiente, no podría convertirse en trabajo todo el calor suministrado $|Q_H|$.

6.3. LA MAQUINA DE VAPOR

La Figura 6.3a muestra un diagrama esquemático de una central térmica elemental. El funcionamiento de dicha central puede comprenderse siguiendo los cambios de presión y volumen de una pequeña masa constante de agua al ser transportada desde el condensador a la cámara de expansión, pasando por la caldera, y devuelta al condensador. En el condensador el agua se halla a una presión menor que la atmosférica y a una temperatura inferior a la del punto de ebullición normal. Por medio de una bomba se introduce en la caldera, donde la presión y la temperatura son mucho más elevadas. En la caldera primero se calienta el agua hasta su punto de ebullición y luego se vaporiza, teniendo lugar ambos procesos a presión aproximadamente constante. Después el vapor se recalienta a la misma presión. Entonces se le deja penetrar en un cilindro donde se expande, de modo aproximadamente adiabático, contra un pistón o un conjunto de álabes de turbina, hasta que su presión y temperatura son las del condensador. Finalmente, en el condensador el vapor condensa transformándose en agua a la presión y temperatura iniciales, y así se completa el ciclo.

En el funcionamiento real de la central térmica existen varios procesos que dificultan su análisis exacto. Tales procesos son: (1) aceleración y

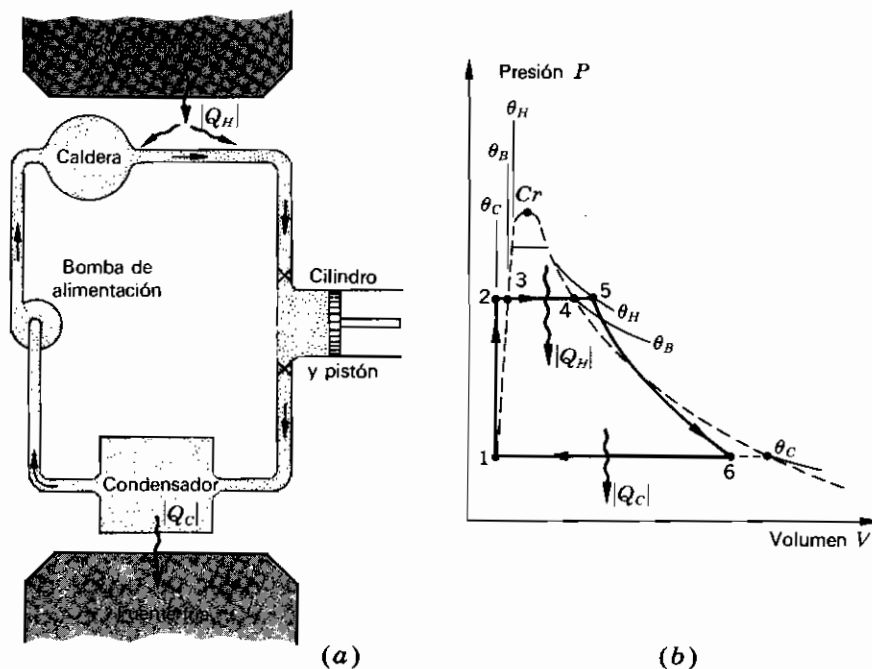


Figura 6.3. (a) Central térmica elemental. (b) Diagrama PV de un ciclo Rankine.

turbulencia provocadas por la diferencia de presión necesaria para que el vapor circule de una parte a otra de un aparato, (2) rozamiento, (3) conducción de calor a través de las paredes durante la expansión del vapor, (4) transferencias de calor debidas a una diferencia finita de temperatura entre el hogar y la caldera.

Puede lograrse una primera aproximación a la solución del problema de la central térmica introduciendo algunas hipótesis simplificadoras que, si bien no son en modo alguno realizables en la práctica, proporcionan al menos un límite superior del rendimiento y que definen un ciclo, llamado *ciclo Rankine*, en función del cual puede estudiarse el comportamiento real de una central térmica.

La Figura 6.3b muestra tres isothermas del agua sobre un diagrama PV : una a la temperatura θ_C del condensador, otra a la temperatura θ_B en la caldera y una tercera a una temperatura todavía mayor θ_H . Las líneas de trazos son las curvas de saturación del líquido y del vapor. En el ciclo Rankine se supone que todos los procesos son perfectos; se eliminan así las complicaciones que surgen al considerar la aceleración turbulenta, rozamiento y pérdidas de calor. Partiendo del punto 1, que representa el estado de 1 kg de agua líquida saturada a la temperatura y presión del condensador, el ciclo Rankine comprende los seis procesos siguientes:

- 1→2 Compresión adiabática del agua hasta la presión de la caldera (durante este proceso sólo tiene lugar un cambio muy pequeño de temperatura).
- 2→3 Calentamiento isobárico del agua hasta el punto de ebullición.
- 3→4 Vaporización isobárica e isotérmica del agua hasta convertirse en vapor saturado.
- 4→5 Recalentamiento isobárico del vapor convirtiéndolo en vapor recalentado a la temperatura θ_H .
- 5→6 Expansión adiabática del vapor hasta vapor húmedo.
- 6→1 Condensación isobárica e isotérmica del vapor convirtiéndolo en agua líquida saturada a la temperatura θ_C .

Durante los procesos 2→3, 3→4 y 4→5 el sistema recibe el calor $|Q_H|$ de una fuente caliente, mientras que durante el proceso de condensación 6→1 el sistema cede el calor $|Q_C|$ a una fuente a la temperatura θ_C . Este proceso de condensación *debe* tener lugar con el fin de llevar de nuevo el sistema a su estado inicial 1. Dado que durante la condensación de agua siempre se desprende calor, $|Q_C|$ no puede ser nulo y, por consiguiente, el calor $|Q_H|$ suministrado no puede convertirse íntegramente en trabajo.

6.4. MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA

En el motor de gasolina, el ciclo supone la realización de seis procesos, cuatro de los cuales requieren movimiento del pistón y se denominan carreras:

1. *Carrera de admisión.* Una mezcla de vapor de gasolina y aire penetra dentro del cilindro por aspiración del pistón. La presión del exterior es mayor que la de la mezcla, en cantidad suficiente para producir aceleración y vencer el rozamiento.
2. *Carrera de compresión.* La mezcla de vapor de gasolina y aire se comprime hasta que su presión y temperatura se elevan considerablemente. Esto se lleva a cabo durante la carrera de compresión del pistón, en la cual se producen rozamiento, aceleración y pérdidas de calor por conducción.
3. *Ignición.* Mediante una chispa eléctrica se provoca la combustión rápida de la mezcla caliente. Los productos resultantes de la combustión alcanzan una presión y temperatura muy elevadas, pero el volumen permanece constante. El pistón no se mueve durante este proceso.
4. *Carrera de expansión.* Los productos calientes de la combustión se expanden y empujan el pistón hacia afuera, experimentando así una caída de presión y de temperatura. Durante esta carrera el pistón realiza trabajo y en ella también se producen rozamiento, aceleración y conducción del calor.
5. *Apertura de la válvula de escape.* Al final de la carrera de expansión los productos de la combustión todavía están a temperatura y presión superiores a las del exterior. Una válvula de escape permite la salida de

parte del gas hasta que la presión es la atmosférica. Durante este proceso el pistón no se desplaza.

6. *Carrera de escape*. El pistón expulsa fuera del cilindro casi todos los productos resultantes de la combustión, ejerciendo una presión suficientemente mayor que la exterior como para producir aceleración y vencer el rozamiento. Esta es la carrera de escape.

En los procesos descritos anteriormente hay varios fenómenos que hacen casi imposible un estudio matemático exacto. Entre ellos se encuentran el rozamiento, la aceleración, la pérdida de calor por conducción y la reacción química entre el vapor de gasolina y el aire. Prescindiendo de estos efectos perturbadores se tiene una simplificación útil aunque excesiva. Con ello se tiene un tipo de motor de gasolina idealizado que realiza un ciclo conocido como *ciclo Otto*.

El comportamiento aproximado de un motor de gasolina puede obtenerse suponiendo el siguiente conjunto de condiciones ideales: (1) La sustancia que trabaja es, en todo instante, aire, que se comporta como un gas ideal de capacidades caloríficas constantes. (2) Todos los procesos son cuasi-estáticos. (3) No hay rozamiento. Sobre la base de estas hipótesis el ciclo Otto normal de aire se compone de seis procesos sencillos de un gas ideal, que se representan sobre un diagrama PV en la Figura 6.4a.

$5 \rightarrow 1$ representa una admisión isobárica cuasi-estática a la presión atmosférica. No hay rozamiento ni aceleración. El volumen varía desde cero

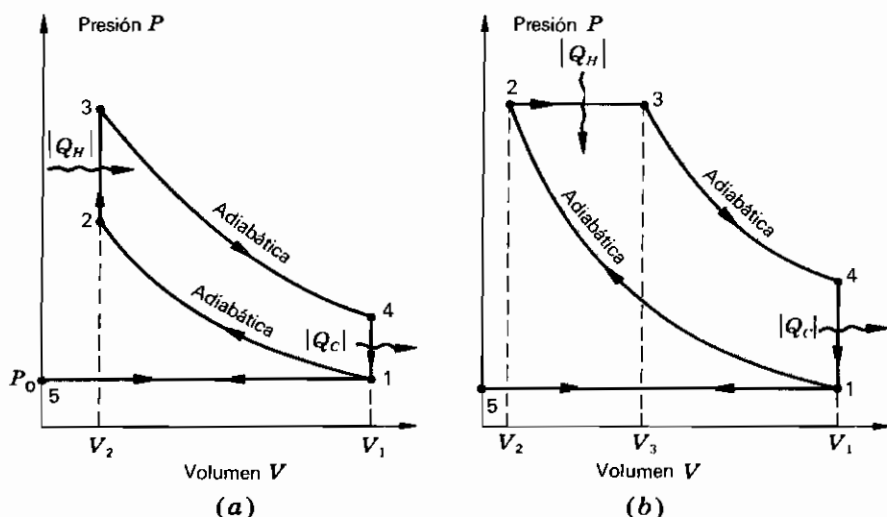


Figura 6.4. (a) Ciclo Otto normal de aire. (b) Ciclo Diesel normal de aire.

hasta V_1 cuando el número de moles pasa de cero a n_1 , de acuerdo con la ecuación

$$P_0 V = bR\theta_1,$$

siendo P_0 la presión atmosférica y θ_1 la temperatura del aire exterior.

1→2 representa una compresión adiabática cuasi-estática de n_1 moles de aire. No hay rozamiento ni pérdidas de calor a través de las paredes del cilindro. La temperatura se eleva de θ_1 a θ_2 de acuerdo con la ecuación

$$\theta_1 V_1^{\gamma-1} = \theta_2 V_2^{\gamma-1}.$$

2→3 representa un aumento isocórico cuasi-estático de la temperatura y presión de n_1 moles de aire, producido por la absorción del calor $|Q_H|$ de una serie de fuentes externas cuyas temperaturas varían entre θ_2 y θ_3 . Si sólo hubiera una fuente a la temperatura θ_3 , el paso de calor no sería cuasi-estático. Este proceso es una aproximación del efecto debido a la explosión en un motor de gasolina.

3→4 constituye una expansión adiabática cuasi-estática de n_1 moles de aire, implicando una caída de temperatura de θ_3 a θ_4 , de acuerdo con la ecuación

$$\theta_3 V_3^{\gamma-1} = \theta_4 V_4^{\gamma-1}.$$

4→1 representa un descenso isocórico cuasi-estático de la temperatura y presión de n_1 moles de aire, producido por la cesión del calor $|Q_C|$ a una serie de fuentes externas a temperaturas comprendidas entre θ_4 y θ_1 . Este proceso es una aproximación a lo que sucede cuando, al abrir la válvula de escape, la presión desciende hasta ser la presión atmosférica.

1→5 representa el escape isobárico cuasi-estático a la presión atmosférica. El volumen varía de V_1 a cero cuando el número de moles lo hace de n_1 a cero, permaneciendo la temperatura constante en el valor θ_1 .

Evidentemente, los dos procesos isobáricos 5→1 y 1→5 se compensan y no es necesario considerarlos. De los cuatro procesos restantes, sólo dos suponen un flujo de calor. Existe una absorción de $|Q_H|$ unidades de calor a altas temperaturas en la etapa 2→3 y una cesión de $|Q_C|$ unidades de calor a temperaturas más bajas en la etapa 4→1, como se indica en la Figura 6.4a.

Suponiendo C_V constante a lo largo de la línea 2→3, se obtiene:

$$|Q_H| = \int_{\theta_2}^{\theta_3} C_V d\theta = C_V(\theta_3 - \theta_2).$$

Análogamente, para el proceso $4 \rightarrow 1$

$$|Q_C| = \int_{\theta_4}^{\theta_1} C_V d\theta = C_V(\theta_4 - \theta_1).$$

Por consiguiente, el rendimiento térmico es

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{\theta_4 - \theta_1}{\theta_3 - \theta_2}.$$

Los dos procesos adiabáticos proporcionan las ecuaciones

$$\theta_4 V_1^{\gamma-1} = \theta_3 V_2^{\gamma-1}$$

y
$$\theta_1 V_1^{\gamma-1} = \theta_2 V_2^{\gamma-1},$$

que, por sustracción, dan lugar a

$$(\theta_4 - \theta_1)V_1^{\gamma-1} = (\theta_3 - \theta_2)V_2^{\gamma-1},$$

o sea,

$$\frac{\theta_4 - \theta_1}{\theta_3 - \theta_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}.$$

Designando por r la razón V_1/V_2 , denominada *relación de compresión* o *relación de expansión*, tenemos finalmente

$$\eta = 1 - \frac{1}{(V_1/V_2)^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}. \quad (6-3)$$

En un motor real de gasolina, r no puede exceder aproximadamente de 10 porque, si es mayor, la elevación de temperatura después de la compresión de la mezcla de gasolina y aire será suficiente para provocar la combustión antes de producirse la chispa. Es lo que se denomina *preignición*. Tomando r igual a 9 y γ igual a 1.5 (para el aire γ es, más aproximadamente, 1.4),

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{1}{\sqrt{9}} \\ &= 0.67 = 67 \%. \end{aligned}$$

Todos los efectos perturbadores existentes en un motor real de gasolina, tales como aceleración, turbulencia y conducción de calor en virtud de una diferencia finita de temperaturas, hacen el rendimiento mucho menor que el del ciclo Otto normal de aire.

En el motor Diesel sólo se toma aire durante la admisión. El aire se

comprime adiabáticamente hasta que la temperatura es lo bastante alta como para inflamar el aceite que se pulveriza dentro del cilindro después de la compresión. El suministro de aceite se regula de modo que la combustión sea aproximadamente isobárica, desplazándose el pistón durante la combustión. El resto del ciclo —o sea, la carrera de expansión, la apertura de la válvula de escape y la carrera de escape— es exactamente igual que en el motor de gasolina. Los habituales efectos perturbadores, tales como reacción química, rozamiento, aceleración y pérdida de calor, tienen lugar tanto en el motor Diesel como en el de gasolina. Prescindiendo de estos efectos, al hacer las mismas hipótesis simplificadoras que antes, obtenemos un motor Diesel idealizado que realiza un ciclo denominado *ciclo Diesel normal de aire*. Si en la Figura 6.4a la línea 2→3 se imagina horizontal en lugar de vertical, se tiene el ciclo Diesel normal de aire que se representa en la Figura 6.4b.

Es fácil demostrar que el rendimiento de un motor que funciona según un ciclo Diesel idealizado viene dado por

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(1/r_E)^\gamma - (1/r_C)^\gamma}{(1/r_E) - (1/r_C)}, \quad (6-4)$$

siendo $r_E = \frac{V_1}{V_3}$ = relación de expansión,

y $r_C = \frac{V_1}{V_2}$ = relación de compresión

En la práctica, la relación de compresión de un motor Diesel puede ser mucho mayor que la de un motor de gasolina porque no hay peligro de preignición, ya que sólo se comprime aire. Tomando, por ejemplo, $r_C = 15$, $r_E = 5$ y $\gamma = 1.5$,

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{2}{3} \frac{1/5^{3/2} - 1/15^{3/2}}{\frac{1}{5} - \frac{1}{15}} \\ &= 1 - 5(0.0895 - 0.0172) \\ &= 64 \% \end{aligned}$$

Los rendimientos de un motor Diesel real son, naturalmente, todavía menores, por las razones mencionadas al tratar de los motores de gasolina.

En el motor Diesel que hemos considerado, para la realización de un ciclo son necesarias cuatro carreras del pistón y sólo una de las cuatro suministra trabajo. Como en el motor Diesel sólo se comprime aire, es posible suprimir las carreras de admisión y escape y completar así el ciclo en dos carreras. En el motor Diesel de dos tiempos (dos carreras), de cada dos carreras, una suministra trabajo, con lo que la potencia se duplica. El fundamento es muy sencillo: al terminar la carrera que suministra trabajo, cuando el cilindro está lleno de productos de la combustión, se abre la válvula y tiene lugar el escape

hasta que los productos de la combustión están a la presión atmosférica y entonces, en lugar de utilizar el propio pistón para expulsar a los gases restantes, se introduce aire nuevo dentro del cilindro, que sustituye a los productos de la combustión. Para este fin se utiliza en una sola operación lo que anteriormente requería dos carreras independientes del pistón.

6.5. ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK DEL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

En las páginas anteriores se han descrito brevemente y de modo algo superficial cuatro motores térmicos distintos. Existen, naturalmente, más tipos de motores y un número enorme de detalles constructivos, métodos para aumentar el rendimiento térmico, estudios matemáticos, etc., que constituyen el objeto de estudio de la termodinámica técnica. El origen de la termodinámica está en el intento de transformar calor en trabajo y de desarrollar la teoría del funcionamiento de los dispositivos propuestos para ello. Por consiguiente, es lógico que uno de los principios fundamentales de la termodinámica se base en el funcionamiento de los motores térmicos. Reducidas a sus términos más simples, las importantes características de los ciclos de motores térmicos se pueden resumir como sigue:

1. Existe algún proceso o serie de procesos durante los cuales se produce absorción de calor de una fuente externa a alta temperatura (denominada simplemente *fuentes caliente*).
2. Existe algún proceso o serie de procesos durante los cuales se produce cesión de calor a una fuente externa a temperatura más baja (denominada simplemente *fuentes fría*).
3. Existe algún proceso o serie de procesos durante los cuales se suministra trabajo al exterior.

Esto se representa esquemáticamente en la Figura 6.5. No se ha construido nunca ningún motor que transforme en trabajo el calor tomado de una fuente sin ceder parte de calor a una fuente a temperatura más baja. Este enunciado negativo, que es resultado de la experiencia técnica, constituye el *segundo principio de la termodinámica*, que se ha formulado de varias formas. El enunciado original de Kelvin es: «Por medio de un agente material inanimado es imposible obtener efectos mecánicos de una porción cualquiera de materia, enfriándola por debajo de la temperatura del más frío de los objetos que la rodean». Según palabras de Planck: «Es imposible construir un motor que, trabajando según un ciclo completo, no produzca otro efecto que elevar un peso y enfriar una fuente caliente». Estos dos enunciados se pueden reunir en otro equivalente, al cual nos referiremos en lo sucesivo como *enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio*:

No es posible un proceso cuyo único resultado sea la absorción de calor de una fuente y la conversión de este calor en trabajo.

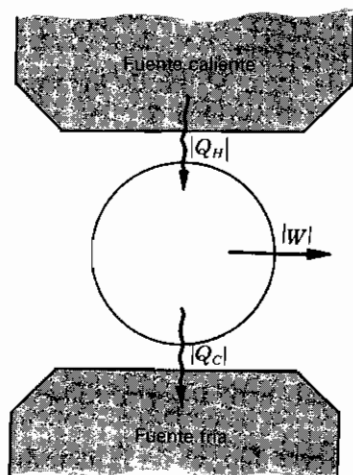


Figura 6.5. Representación simbólica de un motor térmico.

Si el segundo principio no fuese cierto, sería posible impulsar un barco de vapor por el océano extrayendo calor de éste, o hacer funcionar una central térmica tomando calor del aire ambiente. El lector debe observar que ninguna de estas «imposibilidades» contradice el primer principio de la termodinámica. Después de todo, tanto el océano como el aire ambiente contienen una enorme reserva de energía interna que, en principio, puede extraerse en forma de calor. No hay nada en el primer principio que excluya la posibilidad de convertir íntegramente este calor en trabajo. Por consiguiente, el segundo principio no es una consecuencia del primero, sino que constituye por sí mismo una ley —independiente— de la naturaleza, refiriéndose a un aspecto de ella diferente del considerado por el primer principio. Este niega la posibilidad de crear o destruir energía; el segundo niega la posibilidad de utilizar la energía de un modo particular. Una máquina que funciona creando su propia energía, contradiciendo así el primer principio, se denomina *móvil perpetuo de primera especie*. Una máquina que utiliza la energía interna de una sola fuente de calor, contradiciendo el segundo principio, se denomina *móvil perpetuo de segunda especie*.

6.6. FRIGORIFICO

Hemos visto que un motor térmico es un dispositivo mediante el cual un sistema recorre un ciclo, en sentido tal que se absorbe calor mientras la temperatura es alta, se cede una cantidad menor de calor a temperatura inferior y se realiza un trabajo neto sobre el exterior. Si imaginamos un ciclo recorrido en sentido opuesto al de un motor, el resultado sería la absorción de calor a una temperatura baja, la cesión de una cantidad *mayor* de calor a una temperatura alta y un trabajo neto realizado sobre el sistema. Un

dispositivo que realiza un ciclo en este sentido se denomina *frigorífico*, y el sistema que experimenta el ciclo constituye el *refrigerante*.

El ciclo Stirling puede invertirse y entonces da lugar a uno de los tipos más útiles de frigorífico. El funcionamiento de un frigorífico Stirling ideal puede comprenderse mejor con la ayuda de los esquemas de la Figura 6.6.a y del diagrama *PV* de la Figura 6.6b.

- 1→2 Mientras el pistón derecho permanece fijo, el izquierdo sube, comprimiendo el gas isotérmicamente a la temperatura θ_H y cediendo el calor $|Q_H|$ a la fuente caliente.
- 2→3 Ambos pistones se desplazan simultáneamente una misma distancia, obligando al gas a pasar por el regenerador, cediendo allí un calor $|Q_R|$ y saliendo frío al espacio de la derecha. Esto tiene lugar a volumen constante.
- 3→4 Mientras el pistón de la izquierda permanece fijo, el de la derecha desciende, ocasionando una expansión/isotérmica a baja temperatura θ_C , durante la cual el gas absorbe el calor $|Q_C|$ de la fuente fría.
- 4→1 Ambos pistones se desplazan y obligan al gas a pasar a volumen constante, a través del regenerador, desde el lado frío hacia el lado caliente, con lo cual absorbe aproximadamente el mismo calor $|Q_R|$ que cedió al regenerador en el proceso 2→3.

El ciclo Stirling de refrigeración ha sido utilizado recientemente por varias empresas para la construcción de frigoríficos para producir bajas temperaturas de 90 K hasta 12 K. Como en el caso del motor Stirling, la Philips Company en Holanda ha ocupado el primer puesto en el diseño y construcción de grandes instalaciones industriales. (Las firmas North American Philips, A. D. Little y Hughes Aircraft suministran unidades en miniatura, adecuadas para laboratorios de enseñanza.)

Para adquirir un mejor conocimiento acerca del funcionamiento de un frigorífico, consideremos algunos de los detalles de una central frigorífica comercial que se aplican en la mayor parte de los frigoríficos eléctricos domésticos. El esquema de la Figura 6.7a muestra el recorrido de una masa constante de refrigerante cuando circula desde el depósito de líquido, donde se encuentra a la temperatura y presión del condensador, hasta el compresor pasando por la válvula de estrangulación y el evaporador, y volviendo finalmente al condensador.

En el condensador, el refrigerante se halla a una presión elevada y a una temperatura tan baja como sea posible obtener enfriando con aire o agua. La sustancia refrigerante se elige siempre de tal naturaleza que, a estas presión y temperatura, sea líquido saturado. Cuando un fluido atraviesa adiabáticamente un paso estrecho (una válvula de aguja) desde una región de presión elevada constante a otra de presión más baja también constante, se dice que experimenta un *proceso de estrangulación* (véase Prob. 4.8) o una *expansión Joule-Thomson* o *expansión Joule-Kelvin*. En el Capítulo 9 se estudiará con cierto detalle este proceso. Constituye una propiedad de los líquidos

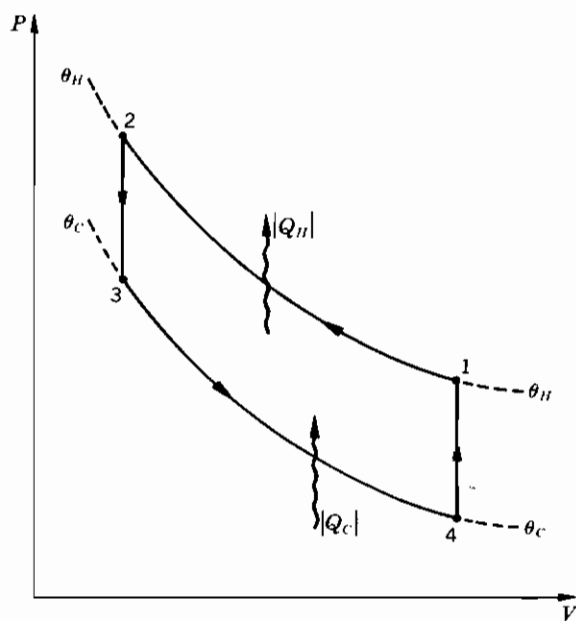
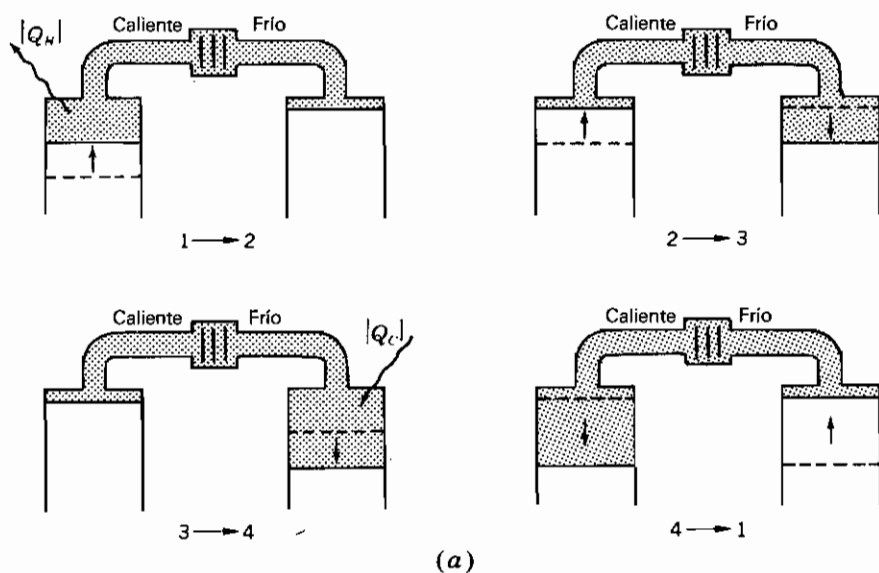


Figura 6.6. (a) Esquema de las etapas de funcionamiento de un frigorífico Stirling ideal. (b) Representación del ciclo de un frigorífico Stirling ideal sobre un diagrama PV .

saturados (no de los gases) la de que un proceso de estrangulación provoca siempre enfriamiento y vaporización parcial. En el evaporador, el fluido se vaporiza por completo, siendo suministrado el calor de vaporización por los materiales a enfriar. Después el vapor se comprime adiabáticamente, aumentando su temperatura. En el condensador, el vapor se enfría hasta que condensa y queda completamente licuado.

El ciclo ideal de refrigeración, esquematizado en el diagrama PV de la Figura 6.7b, es el resultado de prescindir de las dificultades usuales debidas a turbulencia, rozamiento, pérdidas de calor, etc. En la Figura 6.7b, sobre un diagrama PV , se muestran dos isothermas de un fluido tal como el amoníaco o el freón —una a θ_H , temperatura del condensador, y otra a θ_C , temperatura del evaporador—. Partiendo del punto 1, que representa el estado del líquido saturado a la temperatura y presión del condensador, el ciclo de refrigeración comercial comprende los siguientes procesos:

- 1→2 Proceso de estrangulación que implica un descenso de presión y temperatura. Durante un proceso de esta clase los estados de un fluido comprendidos entre el inicial y el final no pueden describirse con ayuda de coordenadas termodinámicas que se refieran al sistema en conjunto y, por consiguiente, no pueden representarse por puntos de un diagrama PV . Esta es la razón de la línea de trazos entre 1 y 2.

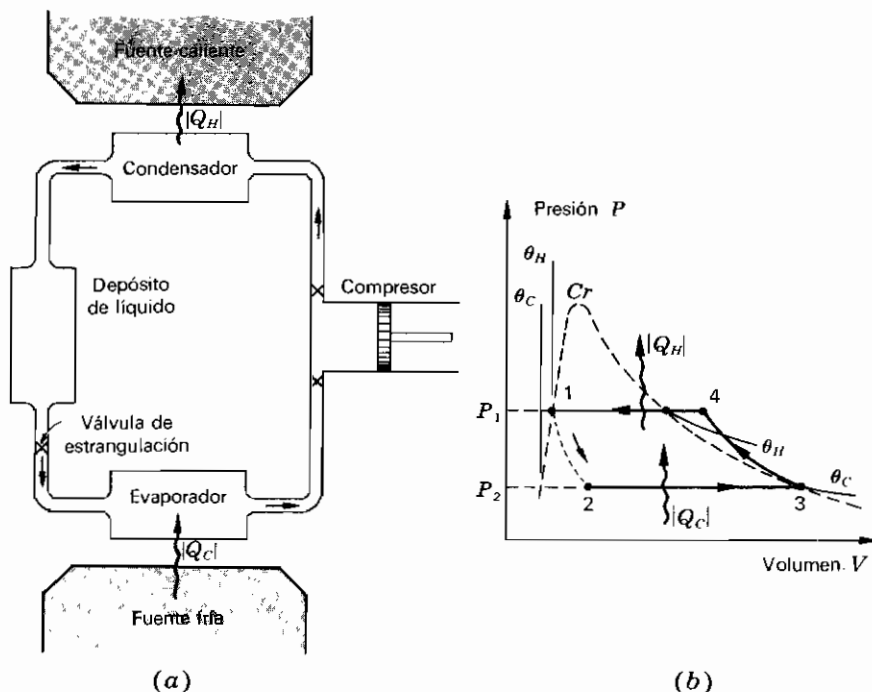


Figura 6.7. (a) Planta frigorífica elemental. (b) Diagrama PV de un ciclo frigorífico comercial.

- 2→3 Vaporización isobárica e isotérmica, en la cual el refrigerante absorbe el calor $|Q_C|$ a baja temperatura θ_C , enfriando así los materiales de la fuente fría.
- 3→4 Compresión adiabática del vapor hasta una temperatura superior a la del condensador que es θ_H .
- 4→1 Enfriamiento isobárico y condensación a θ_H .

La finalidad de cualquier frigorífico es extraer tanto calor como sea posible de una fuente fría con el mínimo gasto posible de trabajo. Lo «producido», por así decirlo, es el calor extraído de la fuente fría, y lo «gastado» es trabajo. Por tanto, una medida adecuada del rendimiento de un frigorífico es el *coeficiente de eficiencia* ω (llamado también *razón enfriamiento a energía*), siendo

$$\omega = \frac{\text{calor extraído de la fuente fría}}{\text{trabajo realizado sobre el refrigerante}}$$

Si en un ciclo el refrigerante absorbe de la fuente fría el calor $|Q_C|$ y el trabajo que hace el motor eléctrico que acciona el frigorífico es W , se tiene

$$\omega = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|}$$

El coeficiente de eficiencia de un frigorífico puede ser considerablemente mayor que la unidad. Si, por ejemplo, se supone el valor 5,

$$\omega = \frac{|Q_C|}{|W|} = 5.$$

Pero

$$|Q_C| = |Q_H| - |W|;$$

por tanto,

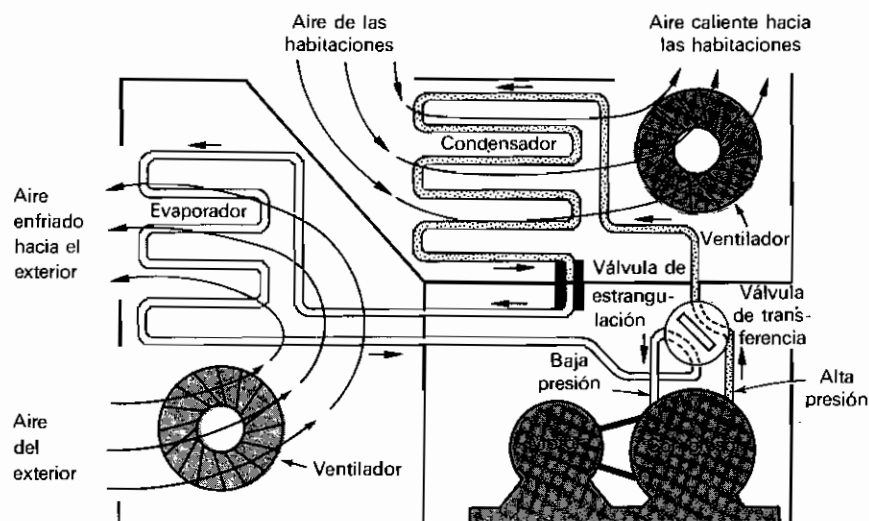
$$\frac{|Q_H| - |W|}{|W|} = 5,$$

$$\frac{|Q_H|}{|W|} = 6,$$

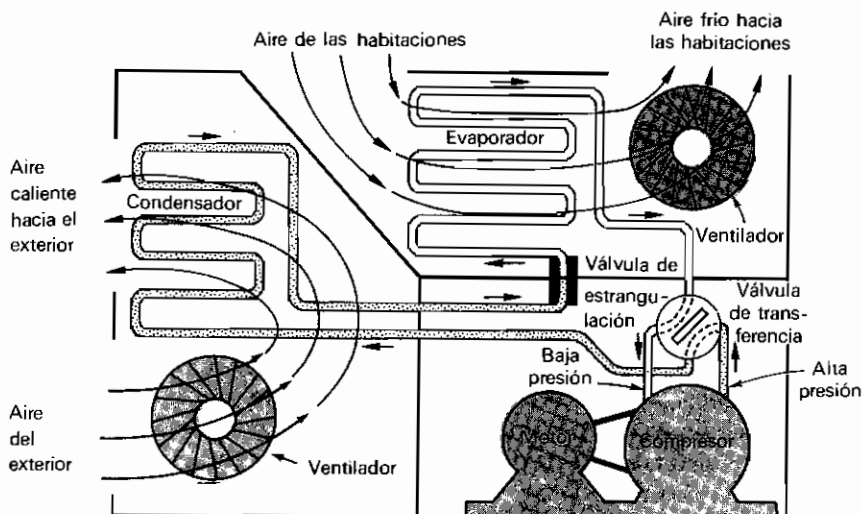
y, en consecuencia, *el calor cedido a la temperatura más alta es igual a seis veces el trabajo realizado*. Si el trabajo lo proporciona un motor eléctrico, por cada julio de energía eléctrica suministrada se liberan 6 J de calor; mientras que si en una resistencia eléctrica se disipase 1 J de energía eléctrica, se obtendría como máximo 1 J de calor. En consecuencia, parece ser muy ventajoso calentar una casa enfriando el exterior.

Esto fue indicado por primera vez en 1852 por Lord Kelvin, que diseñó una máquina con esta finalidad. Sin embargo, el dispositivo no llegó a construirse, y fue Haldane, unos 75 años más tarde, quien utilizó el principio

y calentó su casa de Escocia enfriando el aire exterior y agua de abastecimiento urbano. En el mercado han aparecido muchos dispositivos, denominados «bombas de calor», para calefacción durante el invierno, enfriando ya sea el suelo, el aire exterior o el agua de abastecimiento. Haciendo girar la válvula e invirtiendo el sentido de paso del refrigerante, la bomba de calor puede usarse para refrigerar en verano, como indica la Figura 6.8. Varias



(a)



(b)

Figura 6.8. (a) Calefacción doméstica por enfriamiento de aire exterior. (b) Refrigeración doméstica por calentamiento del aire exterior.

unidades comerciales tienen coeficientes de eficiencia comprendidos entre 2 y 7 aproximadamente. El diseño, instalación y mantenimiento de dichas unidades constituyen actualmente una rama importante de la ingeniería.

El funcionamiento de un frigorífico puede simbolizarse de forma esquemática como indica la Figura 6.9, que debe compararse con el de la Figura 6.5 que corresponde a un motor. Para hacer pasar calor de una fuente fría a otra caliente siempre se necesita trabajo. En los frigoríficos domésticos este trabajo lo realiza usualmente un motor eléctrico, cuyo consumo aparece regularmente en la facturación mensual. Sería una suerte para la humanidad que no fuese necesario el suministro externo de energía, pero ha de admitirse, ciertamente, que la experiencia indica lo contrario. Este enunciado negativo nos conduce al *enunciado de Clausius para el segundo principio*:

No es posible proceso alguno cuyo único resultado sea la transferencia de calor desde un cuerpo frío a otro más caliente.

A primera vista, los enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius parecen no estar relacionados entre sí, pero veremos en seguida que son equivalentes en todos sus aspectos.

6.7. EQUIVALENCIA DE LOS ENUNCIADOS DE KELVIN-PLANCK Y DE CLAUSIUS

Adoptemos la notación siguiente:

- K = veracidad del enunciado de Kelvin-Planck,
- $-K$ = falsedad del enunciado de Kelvin-Planck,
- C = veracidad del enunciado de Clausius,
- $-C$ = falsedad del enunciado del Clausius.

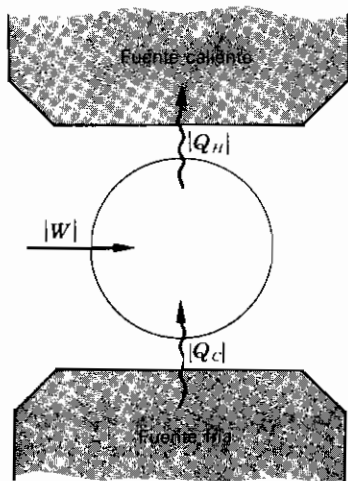


Figura 6.9. Representación simbólica de un frigorífico.

Dos proposiciones o enunciados se dice que son equivalentes cuando la veracidad de uno implica la del segundo y la veracidad del segundo implica la del primero. Utilizando el símbolo \supset para significar «implica» y el símbolo \equiv para designar equivalencia, tenemos, por definición,

$$K \equiv C$$

si $K \supset C$ y $C \supset K$.

Ahora bien, puede demostrarse fácilmente que

$$K \equiv C$$

si $-K \supset -C$ y $-C \supset -K$.

Así, para probar la equivalencia de K y C , debemos demostrar que la contradicción de un enunciado implica la del segundo y viceversa.

1. Para probar que $-C \supset -K$, consideremos un frigorífico, representado en el lado izquierdo de la Figura 6.10, que *no necesita trabajo* para pasar $|Q_2|$ unidades de calor desde una fuente fría a una fuente caliente y que, por tanto, contradice el enunciado de Clausius. Supongamos que un motor térmico (a la derecha) trabaja también entre las dos mismas fuentes de modo que se cede el calor $|Q_2|$ a la fuente fría. Naturalmente, el motor no contradice ningún principio, pero el frigorífico y el motor *en conjunto* constituyen un dispositivo autónomo cuyo único efecto es tomar el calor $Q_1 - Q_2$ de la fuente caliente y convertirlo *todo* en trabajo. En consecuencia, el conjunto de frigorífico y motor constituyen una contradicción del enunciado de Kelvin-Planck.

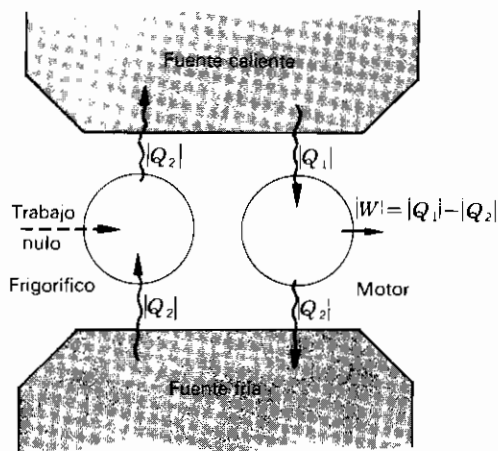


Figura 6.10. Demostración de que $-C \supset -K$. El frigorífico de la izquierda es una contradicción de C ; el frigorífico y el motor actuando conjuntamente constituyen una contradicción de K .

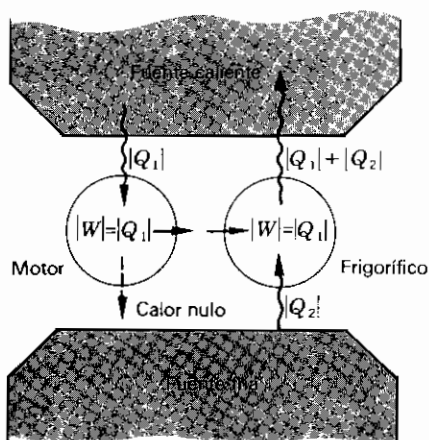


Figura 6.11. Demostración de que $-K \supset -C$. El motor de la izquierda es una contradicción de K ; el motor y el frigorífico actuando conjuntamente constituyen una contradicción de C .

2. Para probar que $-K \supset -C$, consideremos un motor, representado en el lado izquierdo de la Figura 6.11, que no cede calor a la fuente fría y que, por consiguiente, contradice el enunciado de Kelvin-Planck. Supongamos que un frigorífico (a la derecha) trabaja también entre las dos mismas fuentes y utiliza todo el trabajo suministrado por el motor. El frigorífico no contradice ningún principio, pero el motor y el frigorífico *en conjunto* constituyen un dispositivo autónomo cuyo único efecto es pasar el calor $|Q_2|$ de la fuente fría a la caliente. Por tanto, el conjunto de motor y frigorífico constituyen una contradicción del enunciado de Clausius.

Llegamos, por tanto, a la conclusión de que ambos enunciados del segundo principio son equivalentes. En cada razonamiento en particular puede usarse uno u otro.

PROBLEMAS

- 6.1. La Figura P6.1 representa un diagrama PV simplificado del ciclo Joule para un gas ideal. Todos los procesos son cuasi-estáticos y C_p es constante. Demostrar que el rendimiento térmico de un motor que realiza este ciclo es

$$1 - \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{(\gamma - 1)/\gamma}$$

- 6.2. La Figura P6.2 representa un diagrama PV simplificado del ciclo Sargent para un gas ideal. Todos los procesos son cuasi-estáticos y las capacidades caloríficas son constantes. Demostrar que el rendimiento térmico de un motor que realiza este ciclo es

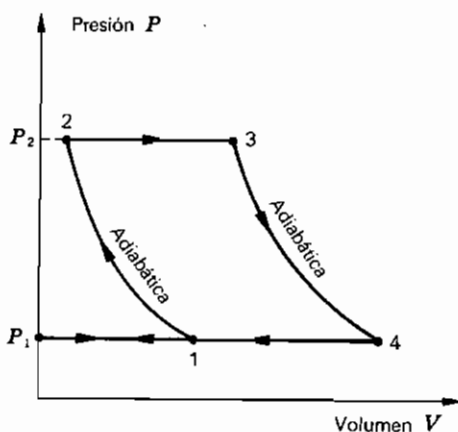


Figura P6.1. Ciclo Joule de gas ideal.

- 6.3. La Figura P6.3 representa un ciclo imaginario para un motor que utiliza un gas ideal. Suponiendo constantes las capacidades caloríficas, demostrar que el rendimiento térmico es

$$\eta = 1 - \gamma \frac{(V_1/V_2) - 1}{(P_3/P_2) - 1}.$$

- 6.4. Un motor de gas ideal trabaja según un ciclo que, representado en el diagrama PV , es un rectángulo. Sean P_1 y P_2 , respectivamente, las presiones inferior y superior, y designemos por V_1 y V_2 los volúmenes inferior y superior, respectivamente.

- Calcular el trabajo realizado en un ciclo.
- Indicar qué partes del ciclo implican paso de calor al gas y calcular la cantidad de calor absorbido por el gas en un ciclo. (Suponer constantes las capacidades caloríficas.)
- Demostrar que el rendimiento de este motor es

$$\eta = \frac{\gamma - 1}{\frac{\gamma P_2}{P_2 - P_1} + \frac{V_1}{V_2 - V_1}}.$$

- 6.5. Un recipiente contiene 10^{-3} m^3 de helio gas a 3 K y 10^3 Pa . Tómese el cero de energía interna para el helio en este punto.

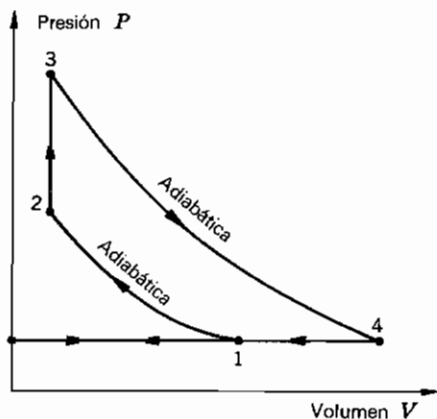


Figura P6.2. Ciclo Sargent de gas ideal.

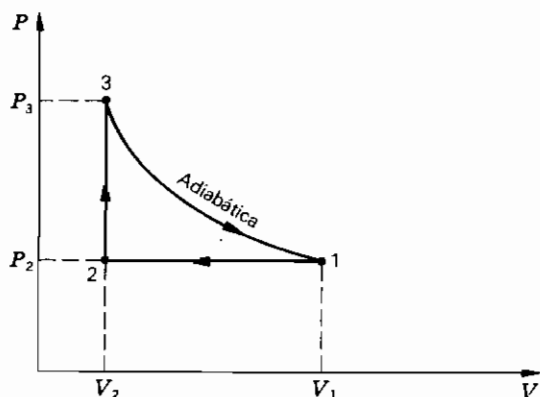


Figura P6.3.

(a) Se eleva la temperatura a volumen constante hasta 300 K. Suponiendo que el helio se comporta como un gas ideal monoatómico, ¿cuánto calor se absorbe y cuál es la energía interna del helio? ¿Puede considerarse esta energía como calor o trabajo almacenados?

(b) El helio se expande adiabáticamente hasta 3 K. ¿Cuánto trabajo se ha realizado y cuál es la nueva energía interna? ¿Se ha convertido calor en trabajo sin compensación, contradiciendo así el segundo principio?

(c) Ahora el helio se comprime isotérmicamente hasta su volumen inicial. ¿Qué cantidades de calor y trabajo intervienen en este proceso? ¿Cuál es el rendimiento del ciclo? Dibujar el diagrama PV.

6.6. Deducir la expresión del rendimiento de un motor ideal funcionando según un ciclo Diesel normal de aire, Ecuación (6-4).

- 6.7. (a) Supóngase que un gas ideal experimenta el ciclo idealizado de un motor Stirling, tal como el de la Figura 6.1b, con regeneración perfecta. Demostrar que

$$\eta = 1 - \frac{\theta_C}{\theta_H}$$

(b) Si se invierte este ciclo, calcular el coeficiente de eficiencia.

6.8. En los trópicos el agua del océano próxima a la superficie está más caliente que el agua profunda. ¿Estaría en contradicción con el segundo principio un motor que funcionase entre estos dos niveles?

6.9. Una batería de acumuladores está conectada a un motor, que se utiliza para levantar un peso. La batería permanece a temperatura constante recibiendo calor del aire exterior. ¿Constituye este sistema una contradicción del segundo principio? ¿Por qué?

6.10. Existen muchos sólidos paramagnéticos cuya energía interna es función únicamente de la temperatura, como en un gas ideal. En una disminución isotérmica del campo magnético se absorbe calor de una fuente y se convierte íntegramente en trabajo. ¿Constituye una contradicción del segundo principio? ¿Por qué?

- 6.11. El estado inicial de 0.1 mol de un gas ideal monoatómico es $P_0 = 32$ Pa y $V_0 = 8$ m³. El estado final es $P_1 = 1$ Pa y $V_1 = 64$ m³. Supóngase que el gas experimenta un proceso a lo largo de la línea recta que une estos dos puntos y cuya ecuación es $P = aV + b$, siendo $a = -31/56$ y $b = 255/7$. Dibujar esta línea en un diagrama PV. Calcular:

(a) θ en función de V a lo largo de esta línea.

(b) El valor de V para el cual θ es máxima.

(c) Los valores de θ_0 , $\theta_{\text{máx}}$ y θ_1 .

168 CONCEPTOS BASICOS

Calcular:

(d) El calor Q transferido al pasar del volumen V_0 a cualquier otro volumen V sobre esta línea.

(e) El valor de P y V para los cuales Q es máximo.

(f) El calor transferido a lo largo de la línea al pasar de V_0 a $V(Q=Q_{\text{máx}})$.

(g) El calor transferido al pasar de $V(Q=\text{máx})$ a V_1 .

6.12. Demostrar que los dos puntos finales del Problema 6.11 se encuentran situados sobre una adiabática. Haciendo el recorrido de 0 a 1 por la línea del Problema 6.11 y regresando de 1 a 0 a lo largo de la adiabática se describe un ciclo que Willis y Kirwin, de la Universidad de Rhode Island, denominaron «Sadly Cannot». Dibujar, a escala, el diagrama PV de este ciclo y calcular:

(a) El trabajo realizado sobre el gas durante la adiabática.

(b) El trabajo neto realizado en el ciclo.

(c) El calor neto transferido al gas.

(d) El rendimiento del ciclo.

(e) El rendimiento de un ciclo de Carnot funcionando entre dos fuentes de calor a las temperaturas máxima y mínima del ciclo dado.

REVERSIBILIDAD Y ESCALA KELVIN DE TEMPERATURA

7.1. REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD

En termodinámica, el trabajo es un concepto macroscópico. La realización de trabajo siempre puede describirse en términos de elevación o descenso de un objeto o del alargamiento o acortamiento de un resorte, es decir, por el funcionamiento de un dispositivo que sirve para aumentar o disminuir la energía potencial de un sistema mecánico. Imaginemos, para simplificar, un objeto suspendido acoplado mediante poleas adecuadas a un sistema, de modo que cualquier trabajo realizado por o sobre el sistema pueda describirse en términos de la elevación o descenso del objeto. Supongamos, además, que existe una serie de fuentes que pueden ponerse en contacto con el sistema y que cualquier paso de calor hacia o desde el sistema puede describirse en función de dichas fuentes. Consideremos al objeto suspendido y a la serie de fuentes como el *entorno inmediato* del sistema. Por tanto, el entorno inmediato lo constituyen aquellas partes del entorno que interactúan *directamente* con el sistema. Otros dispositivos mecánicos y fuentes que sean accesibles y que *puedan* interactuar con el sistema constituirán el *entorno auxiliar* del sistema o, utilizando una expresión más adecuada, el *resto del universo*. La palabra «universo» se utiliza aquí en un sentido técnico muy restringido, sin implicaciones cósmicas ni celestes. El universo significa simplemente una porción finita del mundo, formada por el sistema y el entorno que puede interactuar con él.

Imaginemos ahora que tiene lugar un proceso en el que: (1) el sistema pasa de un estado inicial i a un estado final f ; (2) el objeto suspendido

desciende una longitud tal que se realizan W unidades de trabajo, y (3) tiene lugar un paso de calor Q desde el sistema a la serie de fuentes. Si al finalizar este proceso el sistema puede recuperar su estado inicial i , el objeto puede ser levantado hasta su nivel anterior y las fuentes reintegrar la misma cantidad de calor Q , sin producirse cambio alguno en ningún otro dispositivo mecánico o fuente del universo, se dice que el proceso inicial es *reversible*. En otras palabras, un proceso reversible es aquel que tiene lugar de tal modo que, al finalizar el mismo, tanto el sistema como el entorno inmediato pueden recuperar sus estados iniciales sin ocasionar ningún cambio en el resto del universo. Un proceso que no cumple estos requisitos se dice que es *irreversible*.

Inmediatamente se suscita la cuestión de si los procesos naturales, es decir, los procesos de la naturaleza que nos son familiares, son reversibles o no. Demostraremos que es una consecuencia del segundo principio de la termodinámica el que todos los procesos naturales sean irreversibles. Considerando procesos naturales típicos y examinando las características de dichos procesos que los hacen irreversibles, determinaremos en qué condiciones puede realizarse reversiblemente un proceso.

7.2. IRREVERSIBILIDAD MECANICA EXTERNA

Hay un gran número de procesos que suponen la transformación isotérmica de trabajo mediante un sistema (que permanece invariable) en energía interna de una fuente. En la Figura 7.1 se esquematiza este tipo de procesos, de los que se dan los cinco ejemplos siguientes:

1. Agitación irregular de un líquido viscoso en contacto con una fuente.
2. Detención de la rotación o la vibración de un líquido en contacto con una fuente.
3. Deformación inelástica de un sólido en contacto con una fuente.
4. Paso de corriente eléctrica por una resistencia en contacto con una fuente.
5. Histéresis magnética de un material en contacto con una fuente.

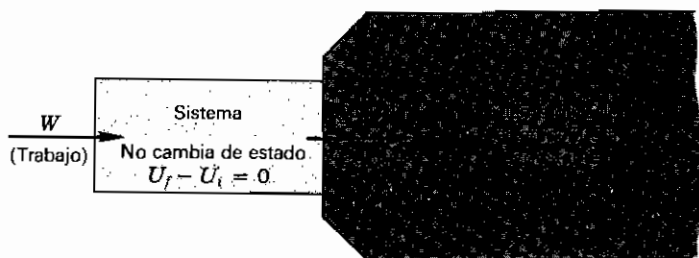


Figura 7.1. Transformación isotérmica de trabajo en energía interna de una fuente, mediante un sistema que permanece invariable.

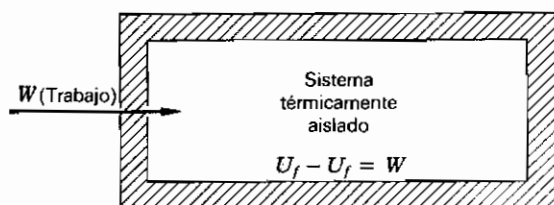


Figura 7.2. Transformación adiabática de trabajo en energía interna de un sistema.

Para devolver el sistema y su entorno inmediato a sus estados iniciales sin producir otros cambios, deberían extraerse Q unidades de calor de la fuente y transformarlas íntegramente en trabajo. Dado que esto contradice el segundo principio (enunciado de Kelvin-Planck), todos los procesos del tipo anterior son irreversibles.

Otro conjunto de procesos suponen la transformación adiabática de trabajo en energía interna de un sistema. En la Figura 7.2 se esquematiza este tipo de procesos, de los cuales se citan cinco ejemplos, análogos a los anteriores:

1. Agitación irregular de un líquido viscoso aislado térmicamente.
2. Detención de la rotación o la vibración de un líquido aislado térmicamente.
3. Deformación inelástica de un sólido aislado térmicamente.
4. Paso de corriente eléctrica por una resistencia aislada térmicamente.
5. Histéresis magnética de un material aislado térmicamente.

Un proceso de este tipo va acompañado de una elevación de la temperatura del sistema de θ_i a θ_f . Para devolver el sistema y su entorno inmediato a sus estados iniciales sin producir otros cambios, debería disminuirse la energía interna del sistema extrayendo $U_f - U_i$ unidades de calor, disminuyendo así la temperatura de θ_f a θ_i , y este calor debería transformarse íntegramente en trabajo. Dado que esto contradice el segundo principio, todos los procesos del tipo anterior son irreversibles.

Se observa que la transformación de trabajo en energía interna, tanto de un sistema como de una fuente, tiene lugar por la acción de fenómenos tales como viscosidad, rozamiento, inelasticidad, resistencia eléctrica e histéresis magnética. Estos efectos se denominan *efectos disipativos*, y se dice que en ellos se disipa trabajo. Los procesos que suponen la disipación de trabajo en energía interna se dice que presentan *irreversibilidad mecánica externa*. Es un hecho de la experiencia cotidiana que los efectos disipativos, especialmente el rozamiento, aparecen siempre en los dispositivos móviles. El rozamiento puede reducirse considerablemente, desde luego, mediante una adecuada lubricación, pero la experiencia enseña que no es posible eliminarlo completamente. Si se consiguiera, un dispositivo móvil podría mantenerse continuamente en funcionamiento, sin contradecir ninguno de los dos principios de la termodinámica. Tal dispositivo se denomina *móvil perpetuo de tercera especie*.

7.3. IRREVERSIBILIDAD MECANICA INTERNA

Los procesos naturales que se citan a continuación, de gran importancia, suponen la transformación de la energía interna de un sistema en energía mecánica y después en energía interna nuevamente:

1. Expansión de un gas ideal contra el vacío (expansión libre).
2. Gas atravesando un tabique poroso (proceso de estrangulación).
3. Chasquido de un alambre tenso después de cortado.
4. Desvanecimiento de una película de jabón después de pinchada.

Demostraremos únicamente la irreversibilidad del primero.

Durante una expansión libre no tienen lugar interacciones y, por tanto, no existe entorno inmediato. El único efecto producido es un cambio de estado de un gas ideal desde un volumen V_i y una temperatura θ hasta un volumen mayor V_f y la misma temperatura θ . Para devolver el gas a su estado inicial debería comprimirse isotérmicamente hasta el volumen V_i . Si la compresión se realiza cuasi-estáticamente y no existiera rozamiento entre el pistón y el cilindro, tendría que hacerse un trabajo W por algún dispositivo mecánico exterior y una cantidad igual de calor debería extraerse de la fuente y transformarse íntegramente en trabajo. Dado que este último paso es imposible, el proceso es irreversible.

En una expansión libre hay, inmediatamente después de abrir la válvula, una transformación de parte de la energía interna en energía cinética de «movimiento de masa» o de «corriente», y luego esta energía cinética se disipa de nuevo en energía interna por efecto de la viscosidad. Análogamente, al cortar un alambre tenso hay primero una transformación de energía interna en energía cinética de movimiento irregular y de vibración, y luego esta energía se disipa de nuevo en energía interna por efecto de la inelasticidad. En todos los procesos, la primera transformación de la energía es el resultado de una inestabilidad mecánica, y la segunda es causada por algún efecto disipativo. Un proceso de este tipo se dice que presenta *irreversibilidad mecánica interna*.

7.4. IRREVERSIBILIDAD TERMICA EXTERNA E INTERNA

Consideremos los siguientes procesos que suponen una transferencia de calor entre un sistema y una fuente en virtud de una diferencia finita de temperatura:

1. Conducción o radiación de calor desde un sistema a una fuente más fría.
2. Conducción o radiación de calor mediante un sistema (que permanece invariable) desde una fuente caliente a una fuente más fría.

Para devolver tanto el sistema como su entorno inmediato a sus estados iniciales sin producir otros cambios, una vez realizado un proceso de este

tipo, debería transferirse calor, mediante un dispositivo autoaccionado, desde un cuerpo frío a un cuerpo caliente. Dado que esto contradice el segundo principio (enunciado de Clausius), todos los procesos de este tipo son irreversibles. Se dice que tales procesos presentan *irreversibilidad térmica externa*.

Un proceso que suponga transferencia de calor entre partes del mismo sistema debido a la no uniformidad de temperatura es también, evidentemente, irreversible en virtud del enunciado de Clausius del segundo principio. Tales procesos se dice que presentan *irreversibilidad térmica interna*.

7.5. IRREVERSIBILIDAD QUIMICA

Algunos de los más interesantes procesos naturales implican un cambio espontáneo de estructura interna, composición química, densidad, forma cristalina, etc. Citamos a continuación algunos ejemplos importantes.

Formación de nuevos constituyentes químicos:

1. Todas las reacciones químicas.

Mezcla de dos sustancias distintas:

2. Difusión de dos gases ideales inertes distintos.
3. Mezcla de alcohol y agua.

Cambios de fase rápidos:

4. Solidificación de un líquido sobreenfriado.
5. Condensación de un vapor sobresaturado.

Transporte de materia entre fases en contacto:

6. Disolución de un sólido en agua.
7. Osmosis.

Tales procesos son, con mucho, los más difíciles de estudiar y han de tratarse, en general, por métodos especiales. Tales métodos constituyen lo que se denomina termodinámica química y se consideran en los Capítulos 14, 15 y 16. Puede demostrarse que la difusión de dos gases ideales inertes distintos es equivalente a dos expansiones libres independientes. Dado que una expansión libre es irreversible, se deduce que la difusión es irreversible. El lector deberá aceptar, por ahora, la afirmación de que los procesos mencionados son irreversibles. Los procesos que suponen un cambio espontáneo de estructura química, densidad, fase, etc., se dice que presentan *irreversibilidad química*.

7.6. CONDICIONES PARA LA REVERSIBILIDAD

La mayor parte de los procesos naturales quedan incluidos entre los tipos generales de procesos citados en las secciones anteriores. Los procesos

biológicos, tales como la división celular, el crecimiento de tejidos, etc., no constituyen una excepción. Si se tienen en cuenta todas las interacciones que acompañan a los procesos vitales, tales procesos son irreversibles. Es una consecuencia directa del segundo principio de la termodinámica que *todos los procesos naturales espontáneos son irreversibles*.

Un examen detallado de los distintos tipos de procesos naturales muestra que todos ellos implican una o ambas de las características siguientes:

1. No se satisfacen las condiciones de equilibrio mecánico, térmico o químico, es decir, de equilibrio termodinámico.
2. Se producen efectos disipativos tales como viscosidad, rozamiento, inelasticidad, resistencia eléctrica e histéresis magnética.

Para que un proceso sea reversible *no* debe tener estas características. Si un proceso tiene lugar de modo cuasi-estático, el sistema pasa por estados de equilibrio termodinámico, a los que se puede llegar tanto en un sentido como en el opuesto. Si no existen efectos disipativos, todo el trabajo hecho por el sistema durante la realización de proceso en un sentido puede devolverse al sistema durante el proceso inverso. Por consiguiente, llegamos a la conclusión de que un proceso será reversible si: (1) se realiza de modo cuasi-estático, (2) no va acompañado de efectos disipativos.

Como es imposible satisfacer perfectamente las dos condiciones, es evidente que un proceso reversible es una abstracción ideal, extremadamente útil para cálculos teóricos (como veremos), pero enteramente exento de realidad. En este sentido, la hipótesis de reversibilidad de un proceso, en termodinámica, se asemeja a las hipótesis acerca de cuerdas sin peso, poleas sin rozamiento y masas puntuales que, tan a menudo, se hacen en mecánica.

Una fuente de calor se definió como un cuerpo de masa muy grande capaz de absorber o ceder una cantidad ilimitada de calor sin experimentar cambios apreciables en sus coordenadas termodinámicas. Los cambios originados son tan lentos y pequeños que no se producen efectos disipativos. *Por tanto, cuando entra o sale calor de una fuente, los cambios que tienen lugar en ella son los mismos que se producirían si se transfiriese igual cantidad de calor reversiblemente.*

En el laboratorio es posible acercarse a las condiciones necesarias para la realización de procesos reversibles. Por ejemplo, si se encierra un gas en un cilindro provisto de un pistón bien lubricado y se le deja expandirse muy lentamente contra una fuerza provocada por un objeto suspendido de una polea sin rozamiento o por resorte elástico, el gas experimenta un proceso aproximadamente reversible. Análogas consideraciones se aplican a un alambre y a una lámina superficial.

El paso reversible de electricidad por una pila eléctrica puede imaginarse como sigue. Supongamos que a un motor cuyo devanado tiene una resistencia despreciable se le hace girar hasta que su fuerza contraelectromotriz es solo ligeramente distinta de la fem de la pila. Supongamos, además, que el motor se encuentra acoplado ya sea a un objeto suspendido de una

polea sin rozamiento o a un resorte elástico. Si ni la propia pila ni los cables de conexión al motor tienen resistencia eléctrica apreciable, el paso de electricidad será reversible.

Con el fin de llegar a conclusiones concernientes a los estados de equilibrio de sistemas termodinámicos es necesario, frecuentemente, acudir a algún tipo de proceso en el cual el sistema pase por estos estados. Suponer solamente que el proceso es cuasi-estático a menudo no es suficiente, pues si existen efectos disipativos puede haber transferencia de calor o cambios de energía interna en sistemas próximos (envolturas, recipientes, entorno) que limiten la validez del razonamiento. Al objeto de asegurar que *sólo* se consideran estados de equilibrio del sistema —sin tener en cuenta el efecto del trabajo disipado en el propio sistema o en algún otro cuerpo próximo—, es útil introducir el concepto de *proceso reversible*, aunque esta hipótesis parezca, a veces, un tanto excesiva.

7.7. EXISTENCIA DE SUPERFICIES ADIABATICAS REVERSIBLES

Hasta este punto la única consecuencia deducida del segundo principio de la termodinámica es la irreversibilidad de los procesos naturales espontáneos. Para desarrollar consecuencias adicionales ha sido habitual seguir uno u otro de los dos caminos siguientes: el método técnico, debido a Carnot, Kelvin y Clausius; y el método axiomático, debido al matemático griego C. Caratheodory*. El método técnico se basa en la formulación Kelvin-Planck del segundo principio o, en su equivalente, el enunciado de Clausius. Se comienza por definir un ciclo reversible particularmente sencillo, el *ciclo de Carnot*, para demostrar después que un motor que funciona según este ciclo entre fuentes a dos temperaturas distintas tiene mayor rendimiento que cualquier otro que funcione entre las dos mismas fuentes. Después de probar que todos los motores de Carnot que funcionan entre las mismas fuentes tienen igual rendimiento, independientemente de la sustancia que experimenta el ciclo, se define la escala Kelvin de temperatura de forma que sea independiente de las propiedades de cualquier tipo particular de termómetro. Entonces se deduce un teorema, llamado el *teorema de Clausius*, y, a partir de él, la existencia de la función entropía. El método técnico de desarrollar las consecuencias de los enunciados del segundo principio debidos a Kelvin-Planck o Clausius es riguroso y general. Si se trata de diseñar y construir motores y frigoríficos, es esencial utilizar principios que sean válidos independientemente de la naturaleza de las sustancias implicadas. Sin embargo, si se está interesado en el comportamiento de los sistemas, sus coordenadas, sus ecuaciones de estado, sus propiedades, sus procesos, etc., *prescindiendo* de su utilización en los cilindros de motores y frigoríficos, entonces resulta conveniente adoptar

* C. Caratheodory, *Math. Ann.*, 67:355 (1909) (en Alemania).

un método más íntimamente asociado con las coordenadas y ecuaciones de los sistemas reales.

En la primera década del siglo XX, para reemplazar a los enunciados del segundo principio debidos a Kelvin-Planck y Clausius, Caratheodory introdujo este postulado: *En la proximidad (por inmediata que sea) de todo estado de equilibrio de un sistema con un número cualquiera de coordenadas termodinámicas, existen estados que no pueden alcanzarse (son inaccesibles) mediante procesos adiabáticos reversibles.* Demostró cómo deducir de este postulado la escala Kelvin de temperatura y todas las otras consecuencias del método técnico. Físicos como Born, Ehrenfest y Landé reconocieron la importancia del trabajo de Caratheodory, pero, dado que las matemáticas necesarias para trabajar con su postulado presentaban más dificultades que los sencillos razonamientos en los que intervenían las energías producidas y recibidas por motores y frigoríficos, otros físicos tardaron más en adoptar sus métodos. Recientemente, el aparato matemático del método de Caratheodory se ha simplificado considerablemente, gracias a los trabajos de Pippard, Turner, Landsberg y Sears*, y ahora parece que *es posible prescindir por completo del propio postulado.* Todas las consecuencias del postulado de Caratheodory se deducen directamente del enunciado Kelvin-Planck del segundo principio.

Consideremos, primeramente, un sistema simple. Se ha puesto de manifiesto que dW y dQ son diferenciales inexactas; no existen funciones W y Q que representen, respectivamente, el trabajo y el calor de un cuerpo. Cuando un sistema puede describirse mediante tres coordenadas termodinámicas, es decir, una temperatura t (en cualquier escala), un desplazamiento generalizado X y una fuerza generalizada Y , el primer principio puede escribirse

$$dQ = dU - Y dX.$$

Solamente dos de las coordenadas termodinámicas son independientes si se conoce la ecuación de estado.

Considerando U como función de t y X , se obtiene

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_X dt + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_t \right] dX,$$

siendo $(\partial U / \partial t)_X$, Y , y $(\partial U / \partial X)_t$ funciones conocidas de t y X . Para este sistema un proceso adiabático reversible viene representado por la ecuación

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_X dt + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_t \right] dX = 0 \quad (7-1)$$

* A. B. Pippard, *Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Nueva York, 1957, pág. 38; L. A. Turner, *Am. J. Phys.*, **28**:781 (1960); P. T. Landsberg, *Nature*, **201**:485 (1964); F. W. Sears, *Am. J. Phys.*, **31**:747 (1963).

Resolviéndola para dt/dX , se obtiene

$$\left(\frac{dt}{dX}\right)_{\text{ad}} = \frac{Y - (\partial U/\partial X)_t}{(\partial U/\partial t)_X}.$$

El miembro de la derecha se conoce en función de t y X y, por consiguiente, se conoce en todos los puntos la derivada dt/dX que representa la pendiente de una adiábica en un diagrama tX . La Ecuación (7-1) tiene, por consiguiente, una solución constituida por una familia de curvas, y la curva que pasa por un punto cualquiera puede escribirse de la forma

$$\sigma(t, X) = \text{const.}$$

Asignando distintos valores a la constante se obtiene un conjunto de curvas. *La existencia de la familia de curvas $\sigma(t, X) = \text{const.}$, que representa procesos adiabáticos reversibles, se deduce del hecho de existir sólo dos coordenadas independientes que se utilizan para describir un sistema que obedece al primer principio de la termodinámica.*

Si para describir un sistema se precisan tres o más coordenadas independientes, la situación es totalmente distinta. Es necesario el segundo principio de la termodinámica para poder deducir que: *Todos los procesos adiabáticos reversibles que parten de un estado inicial cualquiera, se encuentran sobre una misma superficie, y las adiábicas reversibles que parten de otros estados iniciales determinan una familia de superficies que no se cortan.*

Consideremos un sistema descrito mediante cinco coordenadas termodinámicas: la temperatura empírica t , medida en cualquier escala; dos fuerzas generalizadas Y e Y' , y los dos desplazamientos generalizados correspondientes X y X' . Para tal sistema el primer principio para un proceso reversible es:

$$dQ = dU - Y dX - Y' dX',$$

y debido a la existencia de dos ecuaciones de estado, sólo tres de las coordenadas son independientes. En primer lugar, elijamos como tales coordenadas U , X y X' . Se escoge un sistema de tres variables independientes por dos razones: (1) nos permite utilizar gráficas tridimensionales sencillas, (2) todas las conclusiones relativas a las propiedades matemáticas de la diferencial dQ se cumplirán igualmente para todos los sistemas con *más o menos* de tres variables independientes.

En la Figura 7.3 se han representado las tres variables independientes U , X y X' sobre tres ejes rectangulares, indicándose un estado de equilibrio i elegido arbitrariamente. Sea f_1 un estado de equilibrio que el sistema puede alcanzar mediante un proceso adiabático reversible. Tracemos por f_1 una recta vertical, para la cual los valores de X y X' son constantes en cada punto. Sea f_2 cualquier otro estado de equilibrio sobre esta vertical. Demostremos ahora que *los dos estados f_1 y f_2 no pueden alcanzarse mediante procesos adiabáticos reversibles a partir de i .* Supongamos que le es posible al

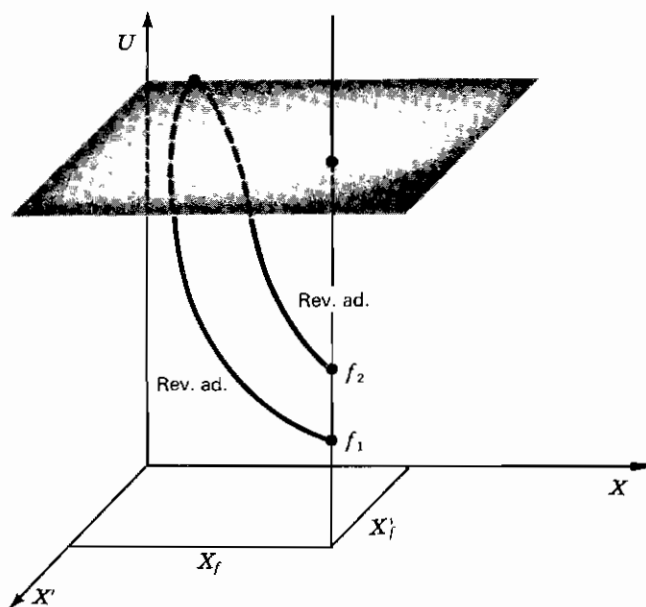


Figura 7.3. Los dos estados f_1 y f_2 , situados sobre una recta de X y X' constantes, no pueden alcanzarse mediante procesos adiabáticos reversibles que parten de i .

sistema seguir cualquiera de las dos trayectorias adiabáticas reversibles $i \rightarrow f_1$ o $i \rightarrow f_2$. Partiendo de i , hagamos que el sistema evolucione hasta f_1 , después hasta f_2 y luego regrese a i a lo largo de $f_2 \rightarrow i$ que, por ser una trayectoria reversible, puede recorrerse en uno u otro sentido. Dado que f_2 se encuentra por encima de f_1 , el sistema experimenta un *aumento* de energía a X y X' constantes, proceso durante el cual no se realiza trabajo. Del primer principio se deduce que en el proceso $f_1 \rightarrow f_2$ *ha de absorberse un calor Q* . Sin embargo, en los procesos adiabáticos reversibles no se transmite calor, aunque se realiza un trabajo W . En el ciclo completo $i f_1 f_2 i$ no hay cambio de energía y, por tanto, $Q = W$. El sistema ha realizado un ciclo cuyo único efecto es la absorción de calor y su conversión íntegra en trabajo. Puesto que ello contradice el enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio, se deduce *que los dos estados f_1 y f_2 no pueden alcanzarse mediante procesos adiabáticos reversibles. A partir de i , mediante un proceso adiabático reversible, únicamente es posible alcanzar un punto de la recta de X y X' constantes.*

Para una recta diferente (distintos X_f y X'_f) existiría otro punto único accesible desde i mediante un proceso adiabático reversible, etc. En la Figura 7.4 se han representado algunos de estos puntos f_1, f_2 , etc. *El lugar geométrico de todos los puntos accesibles desde i , mediante procesos adiabáticos reversibles, es un espacio de dos dimensiones; en otras palabras, estos puntos se encuentran sobre una superficie de dos dimensiones.* Si el sistema se describiera con ayuda

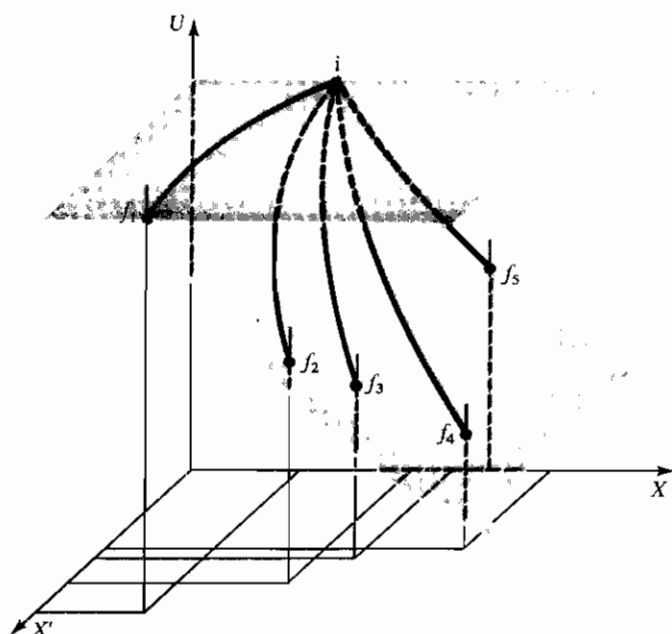


Figura 7.4. Todos los estados que pueden alcanzarse mediante procesos adiabáticos reversibles que parten de i se encuentran sobre una superficie.

de cuatro coordenadas independientes, los estados accesibles desde cualquier estado dado de equilibrio i , mediante procesos adiabáticos reversibles, se encontrarían sobre una hipersuperficie tridimensional, y así sucesivamente.

En lo sucesivo, es más conveniente escoger como una de las coordenadas independientes la temperatura empírica t en lugar de la energía U . Puesto que para un i dado se ha demostrado que existe una superficie adiabática reversible en un espacio UXX' , también existirá tal superficie en un espacio tXX' , aunque su forma puede ser muy distinta.

Con un sistema de tres coordenadas independientes t , X y X' , la superficie adiabática reversible que comprende todos los estados de equilibrio que son accesibles a partir de i mediante procesos adiabáticos reversibles puede expresarse por la ecuación

$$\sigma(t, X, X') = \text{const.}, \quad (7-2)$$

en donde σ representa cierta función todavía indeterminada. Las superficies correspondientes a otros estados iniciales estarían representadas por diferentes valores de la constante.

Las superficies adiabáticas reversibles no pueden cortarse, pues si lo hicieran sería posible, como indica la Figura 7.5, pasar, a lo largo de la curva

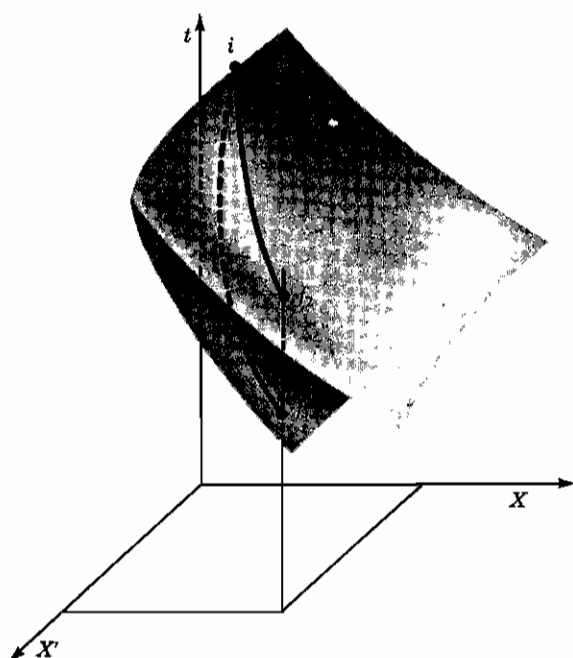


Figura 7.5. Si dos superficies adiabáticas reversibles pudieran cortarse, al realizar el ciclo if_1f_2i sería posible vulnerar el segundo principio.

de intersección, desde un estado inicial i de equilibrio a dos estados finales diferentes f_1 y f_2 , con iguales X_f y X'_f , y siguiendo trayectorias adiabáticas reversibles, lo cual hemos demostrado que es imposible.

7.8. INTEGRABILIDAD DE dQ

Consideremos un sistema cuyas coordenadas son la temperatura empírica t , dos fuerzas generalizadas Y e Y' y dos desplazamientos X y X' . El primer principio para un proceso reversible viene expresado mediante la ecuación

$$dQ = dU - Y dX - Y' dX', \quad (7-3)$$

en donde U , Y e Y' son funciones de t , X y X' . Dado que el espacio t , X , X' se subdivide en una familia de superficies adiabáticas reversibles que no se cortan,

$$\sigma(t, X, X') = \text{const.},$$

pudiendo tomar la constante distintos valores. Cualquier punto de este espacio puede determinarse especificando el valor de σ junto con X y X' , de

forma que la función energía interna U puede considerarse como función de σ , X y X' . Entonces

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X, X'} d\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{\sigma, X'} dX + \left(\frac{\partial U}{\partial X'}\right)_{\sigma, X} dX',$$

y

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X, X'} d\sigma + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{\sigma, X'}\right] dX + \left[-Y' + \left(\frac{\partial U}{\partial X'}\right)_{\sigma, X}\right] dX'. \quad (7-4)$$

Puesto que las coordenadas σ , X y X' son variables independientes, esta ecuación ha de cumplirse para todos los valores de $d\sigma$, dX y dX' . Supongamos que dos de las diferenciales, $d\sigma$ y dX , son nulas, y que no lo es dX' . El requisito de que $d\sigma=0$ ($\sigma=\text{const.}$) es la condición para la existencia de un proceso adiabático reversible en el cual $dQ=0$ y, por consiguiente, el coeficiente de dX' deberá anularse. Alternativamente, si anulamos $d\sigma$ y dX' entonces, por idéntico razonamiento, deberá anularse el coeficiente de dX . Por consiguiente, se deduce que para que las coordenadas σ , X y X' sean independientes, y también para que dQ sea nula siempre que lo sea $d\sigma$, la ecuación que da dQ ha de ser de la forma

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X, X'} d\sigma. \quad (7-5)$$

Si definimos una función λ por la ecuación

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X, X'}, \quad (7-6)$$

obtenemos

$$\boxed{dQ = \lambda d\sigma.} \quad (7-7)$$

De acuerdo con su definición, dada por la Ecuación (7-6), λ es función de σ , X y X' . Sin embargo, al ser σ función de t , X y X' , podemos imaginar que se elimina X' , resultando que X es función de t , σ y X .

De la Ecuación (7-7) se deduce que $1/\lambda$ es un factor integrante, tal que al multiplicar dQ por $1/\lambda$ el resultado es una diferencial exacta $d\sigma$. Ahora bien, una expresión infinitesimal del tipo

$$P dx + Q dy + R dz + \dots,$$

llamada *forma diferencial lineal* o *expresión pfaffiana*, cuando contiene tres o más variables independientes, no admite, en general, un factor integrante. Es

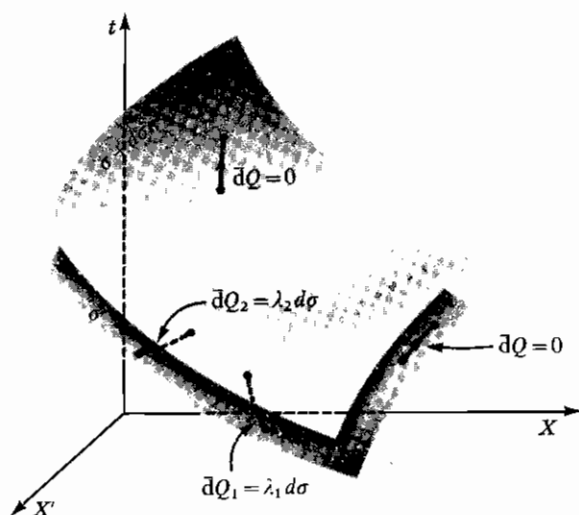


Figura 7.6. Dos superficies adiabáticas reversibles, infinitamente próximas. Cuando el proceso queda representado por una curva que une ambas superficies, se transfiere el calor.

únicamente en virtud del segundo principio que la forma diferencial dQ , referida a un sistema físico con un número cualquiera de coordenadas independientes, posee un factor integrante.

En la Figura 7.6 se representan dos superficies adiabáticas reversibles infinitamente próximas. Una de ellas se caracteriza por un valor constante de la función σ , y la otra por un valor ligeramente distinto $\sigma + d\sigma$. Para todo proceso representado por una curva sobre cualquiera de las dos superficies $dQ=0$. Sin embargo, en un proceso reversible, representado por una curva que une las dos superficies, se transmite el calor $dQ = \lambda d\sigma$. Todas las curvas que unen las dos superficies representan procesos con el mismo valor de $d\sigma$, pero con valores distintos de λ .

7.9. SIGNIFICADO FISICO DE λ

Los diversos procesos infinitesimales que pueden elegirse para unir las dos superficies adiabáticas reversibles próximas, indicadas en la Figura 7.6, suponen la misma variación de σ , pero tienen lugar a diferentes valores de λ , pues λ es función de t , σ y X . Para hallar la dependencia de λ respecto de la temperatura, volvamos al concepto fundamental de temperatura como aquella propiedad de un sistema que determina el equilibrio térmico entre él y otro sistema. Consideremos, por consiguiente, dos sistemas, cada uno de ellos con tres coordenadas independientes (para mayor generalización matemática), en contacto a través de una pared diatérmica, como se indica esquemáticamente en la Figura 7.7. Ambos sistemas, que se suponen en todo instante en equilibrio térmico, tienen una misma temperatura t , y en conjunto constituyen un sistema compuesto con cinco coordenadas independientes.

1. *Sistema principal*. Las tres coordenadas independientes son t , X y X' , y las superficies adiabáticas reversibles quedan especificadas por los distintos valores de la función σ , de t , X y X' . Cuando se transfiere el calor dQ , la variación de σ es $d\sigma$ y $dQ = \lambda d\sigma$, siendo λ una función de t , σ y X .
2. *Sistemas de referencia**. Las tres coordenadas independientes son t , \hat{X} y \hat{X}' , y las superficies adiabáticas reversibles quedan especificadas por los distintos valores de la función $\hat{\sigma}$ de t , \hat{X} y \hat{X}' . Cuando se transfiere el calor $d\hat{Q}$, la variación de $\hat{\sigma}$ es $d\hat{\sigma}$ y $d\hat{Q} = \hat{\lambda} d\hat{\sigma}$, siendo $\hat{\lambda}$ una función de t , $\hat{\sigma}$ y \hat{X} .
3. *Sistema compuesto*. Las cinco coordenadas independientes son t , X , X' , \hat{X} y \hat{X}' , y las hipersuperficies adiabáticas reversibles quedan especificadas por los distintos valores de la función σ de estas variables independientes.

Utilizando la ecuación de σ para el sistema principal, podemos expresar X' en función de t , σ y X . Análogamente, utilizando la ecuación de $\hat{\sigma}$ para el sistema de referencia, \hat{X}' puede ponerse en función de t , $\hat{\sigma}$ y \hat{X} . En consecuencia, es posible eliminar las magnitudes apostrofadas X' y \hat{X}' en la expresión de σ para el sistema compuesto y considerar σ como función de t , σ , $\hat{\sigma}$, X y \hat{X} . Para un proceso infinitesimal entre dos hipersuperficies

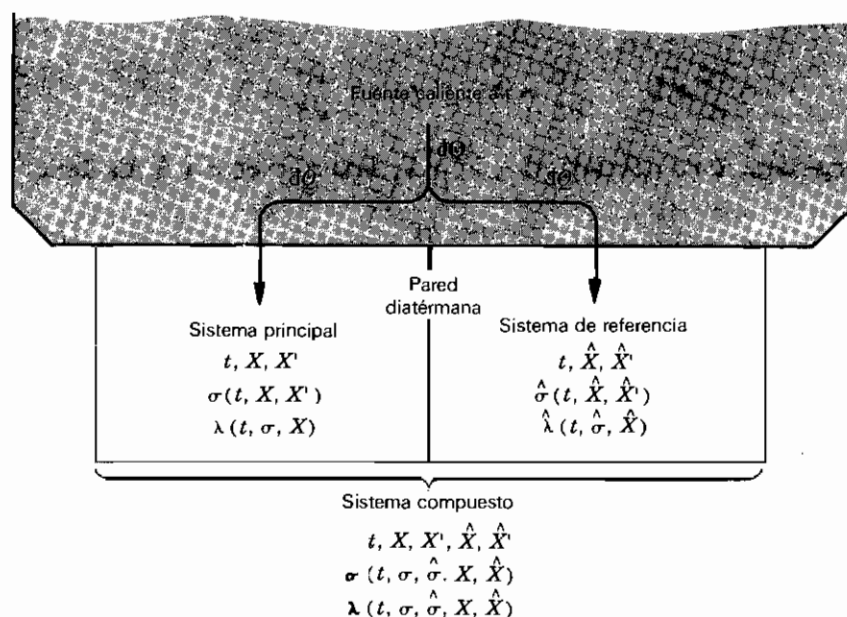


Figura 7.7. Dos sistemas en equilibrio térmico constituyen un sistema compuesto que recibe calor de una fuente.

* La señal diacrítica o el acento en los símbolos del sistema de referencia se denomina acento circunflejo.

adiabáticas reversibles próximas, especificadas por σ y $\sigma + d\sigma$, el calor transferido es $dQ = \lambda d\sigma$, siendo λ también una función de t , σ , $\hat{\sigma}$, X y \hat{X} . Se tiene

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial t} dt + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma} d\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{\sigma}} d\hat{\sigma} + \frac{\partial \sigma}{\partial X} dX + \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{X}} d\hat{X}. \quad (7-8)$$

Supongamos ahora que, en un proceso reversible, hay una transferencia de calor dQ entre el sistema compuesto y una fuente externa, como muestra la Figura 7.7, transfiriéndose los valores dQ y $d\hat{Q}$ a los sistemas principal y de referencia, respectivamente. Entonces

$$dQ = dQ + d\hat{Q},$$

$$\text{y} \quad \lambda d\sigma = \lambda d\sigma + \hat{\lambda} d\hat{\sigma},$$

$$\text{o sea,} \quad d\sigma = \frac{\lambda}{\lambda} d\sigma + \frac{\hat{\lambda}}{\lambda} d\hat{\sigma}. \quad (7-9)$$

Comparando las dos expresiones para $d\sigma$ dadas por las Ecuaciones (7-8) y (7-9), obtenemos

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial X} = 0, \quad \text{y} \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{X}} = 0;$$

por consiguiente, σ no depende de t , X o \hat{X} , sino sólo de σ y $\hat{\sigma}$. Es decir,

$$\sigma = \sigma(\sigma, \hat{\sigma}). \quad (7-10)$$

Comparando de nuevo las dos expresiones para $d\sigma$, vemos que

$$\frac{\lambda}{\lambda} = \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma} \quad \text{y} \quad \frac{\hat{\lambda}}{\lambda} = \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{\sigma}}; \quad (7-11)$$

por consiguiente, las dos razones λ/λ y $\hat{\lambda}/\lambda$ también son independientes de t , X y \hat{X} . Estas dos razones dependen sólo de las σ ; pero cada λ *por separado* ha de depender también de la temperatura. [Por ejemplo, si λ dependiese sólo de σ y de nada más, entonces, dado que $dQ = \lambda d\sigma$, dQ sería igual a $f(\sigma) d\sigma$, ¡que es una diferencial exacta!] Por consiguiente, para que cada λ dependa de la temperatura y, al mismo tiempo, para que las razones de las λ dependan sólo de las σ , dichas λ *deben* tener la siguiente estructura:

$$\begin{aligned} \lambda &= \phi(t) f(\sigma), \\ \hat{\lambda} &= \phi(t) \hat{f}(\hat{\sigma}), \\ \lambda &= \phi(t) g(\sigma, \hat{\sigma}), \end{aligned} \quad (7-12)$$

siendo $\phi(t)$ una función arbitraria de la temperatura empírica t . (La magnitud λ no puede contener a X ni $\hat{\lambda}$ puede contener a \hat{X} , ya que λ/λ y $\hat{\lambda}/\lambda$ deben ser únicamente funciones de las σ .)

Refiriéndonos ahora solamente a nuestro sistema principal como representativo de cualquier sistema con un número arbitrario de coordenadas independientes, tenemos, según la primera de las Ecuaciones (7-12),

$$\boxed{dQ = \phi(t)f(\sigma) d\sigma.} \quad (7-13)$$

Dado que $f(\sigma) d\sigma$ es una diferencial exacta, la magnitud $1/\phi(t)$ es un factor integrante para dQ . Constituye una circunstancia singular no sólo que exista un factor integrante para la dQ de cualquier sistema, sino que *este factor integrante sea función únicamente de la temperatura, y la misma función para todos los sistemas*. Este carácter universal de $\phi(t)$ nos permite definir una *temperatura absoluta*.

Naturalmente, es interesante el hecho de que un sistema de *dos* variables independientes tenga un dQ que admita siempre un factor integrante independientemente del segundo principio; pero *su importancia en física* no queda establecida hasta que se demuestra que el factor integrante es función sólo de la temperatura y que es la *misma* función para todos los sistemas.

7.10. ESCALA KELVIN DE TEMPERATURAS

Consideremos un sistema de tres variables independientes, t , X y X' , del cual se han dibujado, en la Figura 7.8, dos superficies isotérmicas y dos superficies adiabáticas reversibles. Supongamos que existe una transferencia isotérmica de calor Q entre el sistema y una fuente a la temperatura t , de modo que el sistema pasa de un estado b , situado sobre una superficie adiabática reversible caracterizada por el valor σ_I , a otro estado c , situado sobre otra superficie adiabática reversible especificada por σ_{II} . Entonces, dado que la Ecuación (7-13) nos dice que $dQ = \phi(t)f(\sigma) d\sigma$, tenemos

$$Q = \phi(t) \int_{\sigma_I}^{\sigma_{II}} f(\sigma) d\sigma \quad (\text{a } t \text{ const.}).$$

Para cualquier proceso isotérmico reversible $a \rightarrow d$ a la temperatura t_3 entre las dos mismas superficies adiabáticas reversibles, el calor Q_3 es

$$Q_3 = \phi(t_3) \int_{\sigma_I}^{\sigma_{II}} f(\sigma) d\sigma \quad (\text{a } t_3 \text{ const.}).$$

Tomando la razón de Q a Q_3 , se obtiene

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\phi(t)}{\phi(t_3)} = \frac{\text{función de la temperatura a la cual se transfiere } Q}{\text{la misma función de la temperatura a la que se transfiere } Q_3};$$

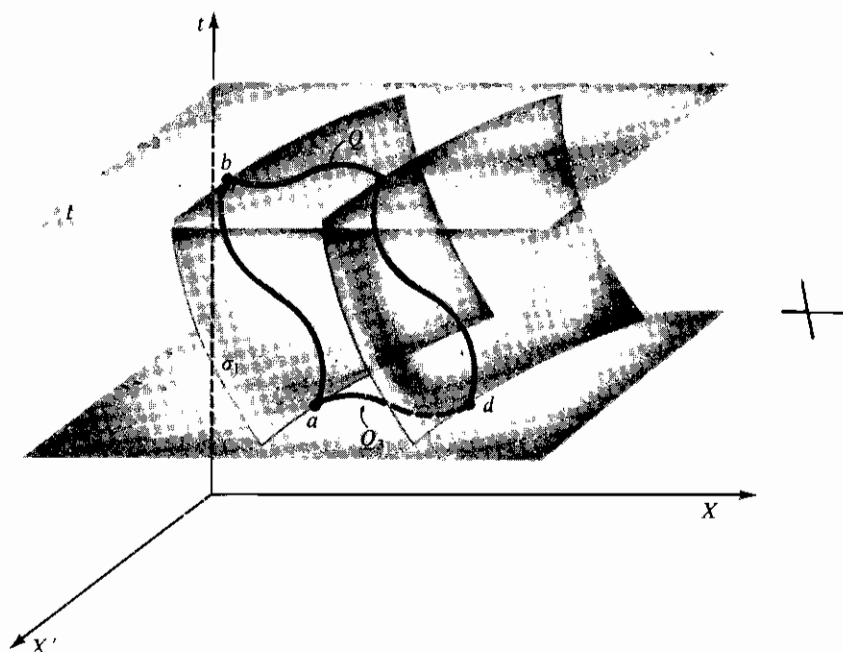


Figura 7.8. Dos transferencias isotérmicas de calor Q a t de b a c y Q_3 a t_3 de a a d , entre las dos mismas superficies adiabáticas reversibles σ_I y σ_{II} . El ciclo $abcda$ es un ciclo de Carnot.

por tanto, definimos la razón T/T_3 de dos temperaturas Kelvin por la relación

$$\frac{Q \text{ (entre } \sigma_I \text{ y } \sigma_{II} \text{ a } T)}{Q_3 \text{ (entre } \sigma_I \text{ y } \sigma_{II} \text{ a } T_3)} = \frac{T}{T_3}. \quad (7.14)$$

Así, la razón entre dos temperaturas de la escala Kelvin es igual a la razón de los valores transferidos entre las dos mismas superficies adiabáticas reversibles a estas dos temperaturas. Se observa que la escala Kelvin de temperaturas es independiente de las características propias de cualquier sustancia en particular. Por tanto, proporciona exactamente lo que falta en la escala de gas ideal.

Si se toma arbitrariamente como temperatura T_3 la del punto triple del agua (punto fijo patrón) y se elige para ella el valor 273.16 K, la temperatura Kelvin viene definida por

$$T = 273.16 \text{ K} \frac{Q}{Q_{PT}} \text{ (entre las dos mismas superficies adiabáticas reversibles).} \quad (7.15)$$

Por consiguiente, para medir una temperatura Kelvin hemos de medir o calcular los calores transferidos, a la temperatura desconocida y a la del punto triple del agua, durante procesos isotérmicos reversibles entre las dos mismas superficies adiabáticas reversibles. Comparando esta ecuación con la correspondiente para la temperatura de gas ideal (véase Sec. 5.1)

$$\theta = 273.16 \frac{\lim (PV)}{\lim (PV)_{PT}},$$

se ve que, en la escala Kelvin, Q desempeña el papel de una «propiedad termométrica». En este caso, sin embargo, no cabe la objeción asociada a la coordenada de un termómetro elegido arbitrariamente, por cuanto Q/Q_3 es independiente de la naturaleza del sistema.

De la Ecuación (7-15) se deduce que el calor transferido isotérmicamente entre dos superficies adiabáticas reversibles dadas disminuye al descender la temperatura. Inversamente, cuanto menor es el valor de Q , tanto más baja es la T correspondiente. El menor valor posible de Q es cero, y la T correspondiente es el cero absoluto. Así, *si un sistema experimenta un proceso isotérmico reversible sin transmisión de calor, entre dos superficies adiabáticas reversibles, la temperatura a la cual tiene lugar dicho proceso se denomina cero absoluto.*

Debe observarse que la definición de cero absoluto se cumple para todas las sustancias y es, por tanto, independiente de las propiedades peculiares de cualquier sustancia elegida arbitrariamente. Además, la definición se hace mediante conceptos puramente macroscópicos. No se hace referencia alguna a moléculas o energía molecular. Aplazaremos hasta un capítulo posterior la cuestión de la posibilidad de alcanzar experimentalmente el cero absoluto.

7.11. IGUALDAD DE LAS TEMPERATURAS DE LA ESCALA DE GAS IDEAL Y DE LA ESCALA KELVIN

Con el fin de generalizar, en casi todo lo expuesto en este capítulo se han utilizado sistemas con tres o más coordenadas independientes. Sin embargo, los sistemas que con mayor frecuencia aparecen en las aplicaciones prácticas de la termodinámica no tienen más de dos variables independientes. En tales casos, las superficies isothermas y adiabáticas reversibles degeneran en curvas planas, tales como las de la Figura 7.9, sobre el diagrama θV de un gas ideal:

Para cualquier proceso reversible infinitesimal de un gas ideal, el primer principio puede escribirse

$$dQ = C_V d\theta + P dV.$$

Si esta ecuación se aplica al proceso isotérmico $b \rightarrow c$, el calor transferido es

$$Q = \int_{V_b}^{V_c} P dV = nR\theta \ln \frac{V_c}{V_b}.$$

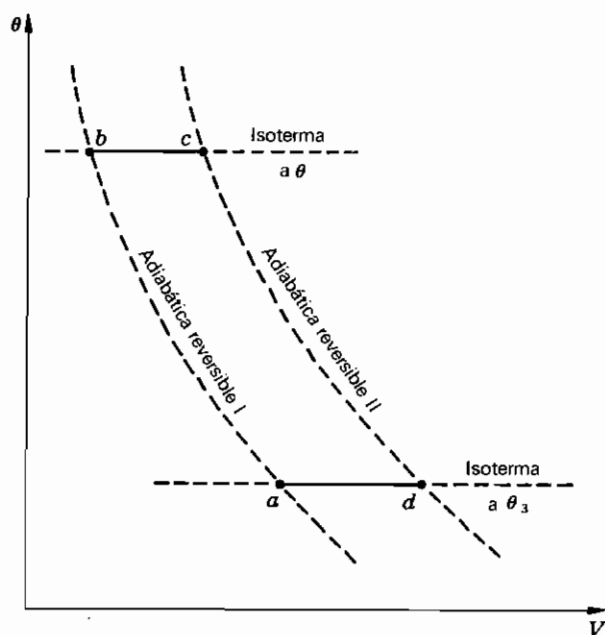


Figura 7.9. Dos isotermas, a θ y θ_3 , entre dos adiábaticas reversibles de un gas ideal. El ciclo $abcda$ es un ciclo de Carnot.

Análogamente, para el proceso isotérmico $a \rightarrow d$, el calor transferido es

$$Q_3 = nR\theta_3 \ln \frac{V_d}{V_a}.$$

Por consiguiente,

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\theta \ln (V_c/V_b)}{\theta_3 \ln (V_d/V_a)}.$$

Dado que el proceso $a \rightarrow b$ es adiabático, para cualquier porción infinitesimal se puede escribir

$$C_V d\theta = -P dV = -\frac{nR\theta}{V} dV.$$

Por integración entre a y b , obtenemos

$$\frac{1}{nR} \int_{\theta_3}^{\theta} C_V \frac{d\theta}{\theta} = \ln \frac{V_a}{V_b}.$$

Análogamente, para el proceso adiabático $d \rightarrow c$,

$$\frac{1}{nR} \int_{\theta_3}^{\theta} C_V \frac{d\theta}{\theta} = \ln \frac{V_d}{V_c}.$$

Por tanto, $\ln \frac{V_a}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_c}$ y $\ln \frac{V_c}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_a}$,

y finalmente se obtiene

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\theta}{\theta_3}.$$

Sin embargo, dado que la escala de temperatura Kelvin se define mediante el mismo tipo de ecuación, tenemos que

$$\frac{\theta}{\theta_3} = \frac{T}{T_3}.$$

Si θ y T se refieren a cualquier temperatura y θ_3 y T_3 corresponden al punto triple del agua,

$$\theta_{PT} = T_{PT} = 273.16 \text{ K},$$

y

$$\boxed{\theta = T.} \quad (7-14)$$

En consecuencia, la temperatura Kelvin es numéricamente igual a la temperatura de gas ideal y, en el intervalo adecuado, puede medirse con un termómetro de gas.

PROBLEMAS

7.1. Un gas está contenido en un sistema cilindro-pistón. En las condiciones de cada uno de los cinco casos siguientes dígame (1) si se cumple o no $dW = -P dV$ y (2) si el proceso es reversible:

(a) No se ejerce presión exterior sobre el pistón y no hay rozamiento entre el pistón y la pared del cilindro.

(b) No se ejerce presión exterior y el rozamiento es pequeño.

(c) Se tira hacia afuera del pistón comunicándole una velocidad superior a la velocidad molecular media.

(d) Se ajusta el rozamiento de forma que el gas se expande lentamente.

(e) No hay rozamiento, pero se ajusta la presión exterior de modo que el gas se expande lentamente.

7.2. Como continuación del razonamiento hecho al comienzo de la Sección 7.8 concerniente a un sistema con dos variables independientes, demostrar que la expresión de dQ admite un factor integrante.

7.3. Considérese la expresión diferencial (o Pfaffiana)

$$yz \, dx + dy + dz.$$

Para determinar si existe un factor integrante, invéstiguense las posibles soluciones de la ecuación Pfaffiana

$$yz \, dx + dy + dz = 0. \quad (\text{P7-1})$$

- (a) Manteniendo x constante, demostrar que la ecuación resultante tiene una solución

$$y + z = F(x),$$

pero que ésta no puede ser solución de la Ecuación (P7-1).

- (b) Manteniendo z constante, demostrar que la ecuación resultante tiene una solución

$$y = G(z)e^{-zx},$$

pero que ésta no puede ser solución de la Ecuación (P7-1).

- (c) ¿Producen los dos cortes ($x = \text{const.}$ y $z = \text{const.}$) una superficie continua?

- (d) ¿Existe un factor integrante?

7.4. Determinar si la ecuación Pfaffiana

$$y \, dx + x \, dy + 2z \, dz = 0$$

tiene solución; y si es así, hallar la ecuación de la familia de superficies.

7.5. Considérese la expresión Pfaffiana

$$a^2 y^2 z^2 \, dx + b^2 z^2 x^2 \, dy + c^2 x^2 y^2 \, dz.$$

- (a) A simple vista, adivinar un factor integrante.

(b) Hallar la ecuación de la familia de superficies que satisfacen la ecuación Pfaffiana obtenida igualando la expresión a cero.

7.6. La expresión de $\hat{\lambda}$ dada en la Ecuación (7-12) permite escribir $d\hat{Q} = \varphi(\hat{\sigma})\hat{f}(\hat{\sigma})d\hat{\sigma}$, que tiene igual forma que la Ecuación (7-13). Sin embargo, la expresión de $\hat{\lambda}$ daría para $d\hat{Q}$ una ecuación de la misma forma que la Ecuación (7-13), *siempre que* $g(\sigma, \hat{\sigma}) = f(\sigma)$. Es propósito de este problema mostrar el camino para una comprobación de la dependencia funcional entre $g(\sigma, \hat{\sigma})$ y σ .

- (a) Demostrar que

$$f = g \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma} \quad \text{y} \quad \hat{f} = g \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{\sigma}}.$$

- (b) Derivar f respecto a $\hat{\sigma}$ e igualar a cero. Derivar \hat{f} respecto a σ e igualar a cero.

- (c) Restar las dos ecuaciones obtenidas en (b).

- (d) Escribir el resultado de (c) en forma de determinante e interpretar el resultado.

7.7. Un ciclo de Carnot, como el representado en las Figuras 7.8 y 7.9, está constituido por un proceso adiabático reversible desde una baja temperatura T_C a una temperatura mayor T_H , seguido de un proceso isotérmico reversible a T_H durante el cual se transfiere el calor Q_H , a continuación un proceso adiabático reversible desde T_H a T_C y, finalmente, un proceso isotérmico reversible a T_C durante el cual se transfiere el calor Q_C . Dibujar cualitativamente un ciclo de Carnot para los siguientes sistemas:

- (a) Un gas ideal sobre un diagrama PV .
 (b) Un líquido en equilibrio con su vapor sobre un diagrama PV .
 (c) Una pila eléctrica reversible, cuya fem es sólo función de la temperatura, sobre un diagrama $\mathcal{E}Z$, suponiendo que las adiabáticas reversibles tienen pendiente positiva.
 (d) Una sustancia paramagnética, que obedece a la ley de Curie, sobre un diagrama $\mathcal{H}M$, suponiendo que \mathcal{H}/T es prácticamente constante en los procesos adiabáticos reversibles.

7.8. Aplicar la definición de la escala Kelvin a cualquier ciclo de Carnot y calcular:

- (a) El rendimiento de un motor de Carnot.
 (b) El coeficiente de eficiencia de un frigorífico de Carnot.

7.9. Para aumentar el rendimiento de un motor de Carnot puede aumentarse T_H manteniendo constante T_C , o disminuir T_C manteniendo T_H constante. ¿Cuál de los dos medios es más eficaz?

7.10. Demostrar que $\theta = T$, cuando un gas cuya ecuación de estado es $P(v-b) = R\theta$ y cuya energía molar es función solamente de θ experimenta un ciclo de Carnot.

7.11. En un cilindro, 1 mol de gas ideal cuya capacidad calorífica es c_p está separado, mediante un pistón móvil adiabático y libre de rozamiento, de 1 mol de otro gas ideal cuya capacidad calorífica es c'_p . Si el primer gas recibe una cantidad de calor dq de una fuente a cierta temperatura y el segundo la cantidad de calor dq' de otra fuente a temperatura distinta, el calor total recibido por este sistema compuesto no homogéneo es

$$dQ = dq + dq'.$$

¿En qué condiciones existirá un factor integrante para dQ ?

ENTROPIA**8.1. EL CONCEPTO DE ENTROPIA**

En un sistema de cualquier número de coordenadas termodinámicas independientes, todos los estados accesibles, a partir de un estado inicial dado, mediante procesos adiabáticos reversibles se hallan sobre una superficie (o hipersuperficie) $\sigma(t, X, X', \dots) = \text{const.}$ Todo el espacio t, X, X', \dots cabe imaginárselo cruzado por muchas superficies de este tipo no secantes entre sí, cada una de ellas correspondiendo a un valor diferente de σ . En un proceso *no adiabático reversible*, que implique una transferencia de calor dQ , un sistema en un estado representado por un punto situado sobre una superficie σ evolucionará hasta que el punto representativo de su estado se halle sobre otra superficie $\sigma + d\sigma$. Hemos visto que

$$dQ = \lambda d\sigma,$$

donde $1/\lambda$, factor integrante de dQ , viene dado por

$$\lambda = \phi(t)f(\sigma)$$

y, por tanto,

$$dQ = \phi(t)f(\sigma) d\sigma.$$

Como la temperatura Kelvin T se define de modo que $T/T' = dQ/dQ'$, siendo $d\sigma$ la misma para ambas transferencias de calor, se deduce que

$$T = k\phi(t),$$

siendo k una constante arbitraria. Por tanto,

$$\frac{dQ}{T} = \frac{1}{k} f(\sigma) d\sigma.$$

Dado que σ es una función real de t, X, X', \dots , el miembro de la derecha es una diferencial exacta, que podemos designar por dS ; de donde

$$dS = \frac{dQ_R}{T}, \quad (8-1)$$

introduciéndose el subíndice R para destacar que dQ debe transferirse de forma reversible. La magnitud S se denomina *entropía* del sistema, y dS denota, en el sistema, un *cambio de entropía* infinitesimal. En un cambio finito de estado de i a f , el cambio de entropía es $S_f - S_i$, donde

$$S_f - S_i = \int_{R^i}^f \frac{dQ}{T}. \quad (8-2)$$

La entropía de un sistema es una función de las coordenadas termodinámicas, cuyo cambio es igual a la integral de dQ_R/T entre los estados extremos, calculada a lo largo de cualquier trayectoria reversible que una ambos estados. Es importante comprender que sólo se define un *cambio* de entropía, no una entropía absoluta; exactamente igual que en el caso de la función energía interna, cuyo *cambio* se define como igual al trabajo adiabático, pero cuyo valor absoluto no está determinado.

Por integración de la Ecuación (8-1) a lo largo de un ciclo reversible, de modo que las entropías inicial y final sean las mismas, puede obtenerse una tercera relación. Para un ciclo reversible se tiene

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0, \quad (8-3)$$

ecuación conocida como *teorema de Clausius*.

El concepto de entropía fue introducido por primera vez en la física teórica por R. J. Clausius a mediados del siglo XIX. Hasta entonces existía mucha confusión en lo referente a la relación entre calor y trabajo y su participación en el funcionamiento de un motor térmico. Los eminentes ingenieros franceses Carnot, Petit, Clément y Désormes tenían un conocimiento limitado del primer principio de la termodinámica. Carnot creía que el trabajo realizado por un motor se debía a que una cantidad de calor salía de una fuente caliente y la misma cantidad de calor entraba en una fuente fría. Petit y Clément determinaron el rendimiento de un motor térmico

calculando el trabajo realizado en la carrera de trabajo *únicamente*, sin considerar el ciclo completo como era preciso, según indicaba Carnot. Con palabras de Mendoza: «En manos de Clapeyron, Kelvin y Clausius, la termodinámica comenzó a avanzar sólo cuando se independizó del diseño de motores».

Clausius demostró la existencia de una función entropía, primero deduciendo su teorema [Ec. (8-3); véase Prob. 8.1] y aplicándolo luego a un ciclo formado por una trayectoria reversible R_1 entre dos estados de equilibrio i y f , seguida por otra trayectoria reversible R_2 que retorna el sistema al estado i . Para este ciclo,

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{R_1}^f \frac{dQ}{T} + \int_{R_2}^i \frac{dQ}{T} = 0,$$

o

$$\int_{R_1}^f \frac{dQ}{T} = \int_{R_2}^f \frac{dQ}{T} = \text{independiente de la trayectoria.}$$

Resulta entonces que existe una función S cuyo cambio es

$$S_f - S_i = \int_{R}^f \frac{dQ}{T}.$$

La deducción del teorema de Clausius, las propiedades de los motores de Carnot sobre las cuales se basa el teorema y la deducción hecha por Clausius acerca de la existencia de una función entropía son en todos los aspectos equivalentes a los métodos de Caratheodory, y tan generales como ellos. La única superioridad del método de Caratheodory está en que centra la atención sobre el sistema, sus coordenadas, sus estados, etc., mientras que en el método técnico se puede prescindir de ello. Físicos e ingenieros apreciarán ambos puntos de vista.

8.2. ENTROPIA DE UN GAS IDEAL

Si un sistema absorbe una cantidad infinitesimal de calor dQ_R durante un proceso reversible, la variación de entropía del sistema es igual a

$$dS = \frac{dQ_R}{T}.$$

Si dQ_R se expresa como suma de diferenciales involucrando coordenadas termodinámicas, al dividir por T , será posible integrar la expresión y obtener la entropía del sistema. Como ejemplo de este procedimiento, consideremos una de las expresiones de dQ_R para un gas ideal, a saber,

$$dQ_R = C_p dT - V dP.$$

Dividiendo por T , se obtiene

$$\frac{dQ_R}{T} = C_P \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP,$$

o sea,

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}.$$

Calculemos ahora la variación de entropía ΔS del gas entre un *estado de referencia* elegido arbitrariamente de coordenadas T_r , P_r y otro estado cualquiera de coordenadas T , P . Integrando entre estos dos estados, se obtiene

$$\Delta S = \int_{T_r}^T C_P \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{P}{P_r}.$$

Supongamos que asignamos al estado de referencia una entropía S_r y elegimos *cualquier valor numérico arbitrario* para esta magnitud. Entonces puede asociarse al otro estado una entropía S tal que $S - S_r = \Delta S$. Para simplificar la discusión consideremos C_P constante. Entonces,

$$S - S_r = C_P \ln \frac{T}{T_r} - nR \ln \frac{P}{P_r},$$

que puede escribirse:

$$S = C_P \ln T - nR \ln P + (S_r - C_P \ln T_r + nR \ln P_r).$$

Designando por S_0 la magnitud entre paréntesis, se obtiene finalmente

$$S = C_P \ln T - nR \ln P + S_0.$$

Dando a T y P valores distintos, podemos calcular los valores correspondientes de S que, una vez tabulados, constituyen una *tabla de entropías*. Un valor cualquiera de esta tabla, considerado aisladamente, carece de significado. Sin embargo, la diferencia entre dos valores es un cambio real de entropía.

Volvamos a la ecuación diferencial inicial,

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}.$$

Suponiendo de nuevo, para simplificar, que C_P es constante, podemos integrar y obtenemos

$$S = C_P \ln T - nR \ln P + S_0,$$

siendo S_0 la constante de integración. Como ésta es precisamente la ecuación obtenida anteriormente, vemos que calculando la integral indefinida de dS no

obtenemos una «entropía absoluta», sino simplemente una entropía respecto a un estado de referencia no especificado cuyas coordenadas se incluyen en la constante de integración. Así, para un gas ideal,

$$S = \int C_P \frac{dT}{T} - nR \ln P + S_0. \quad (8-4)$$

Para calcular la entropía de un gas ideal en función de T y V , utilizamos la otra expresión de dQ_R para un gas ideal. Así,

$$\frac{dQ_R}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV,$$

y

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

Procediendo como anteriormente, obtenemos para la entropía, respecto a un estado de referencia no especificado, la expresión

$$S = \int C_V \frac{dT}{T} + nR \ln V + S_0, \quad (8-5)$$

que, si C_V es constante, se convierte en

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0.$$

8.3. DIAGRAMA TS

Para cada cantidad infinitesimal de calor que entra en un sistema durante una porción infinitesimal de un proceso reversible hay una ecuación

$$dQ_R = T dS.$$

Por tanto, resulta que la cantidad total de calor transferida en un proceso reversible viene dada por

$$Q_R = \int_i^f T dS.$$

Esta integral puede interpretarse gráficamente como el área situada bajo una curva en un diagrama en el cual se representa T sobre el eje Y y S sobre el eje X . La naturaleza de la curva del diagrama TS viene determinada por la

clase de proceso reversible que experimenta el sistema. Evidentemente, un proceso isotérmico está representado por una recta horizontal.

En el caso de un proceso adiabático reversible, tenemos

$$dS = \frac{dQ_R}{T},$$

y
$$dQ_R = 0;$$

de donde, si T no es nula,

$$dS = 0,$$

y S es constante. Por consiguiente, durante un proceso adiabático reversible, la entropía de un sistema permanece constante; o en otras palabras, el sistema experimenta un *proceso isoentrópico*. La representación de un proceso isoentrópico sobre un diagrama TS es, obviamente, una recta vertical.

Si dos estados de equilibrio están infinitamente próximos, se tiene

$$dQ = T dS,$$

y
$$\frac{dQ}{dT} = T \frac{dS}{dT}.$$

A volumen constante,

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V; \quad (8-6)$$

y a presión constante,

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (8-7)$$

Si se conoce la variación de C_V con la temperatura, la variación de entropía durante un proceso isocórico puede calcularse a partir de la ecuación

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_V}{T} dT \quad (\text{isocórico}) \quad (8-8)$$

Análogamente, para un proceso isobárico,

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_P}{T} dT \quad (\text{isobárico}). \quad (8-9)$$

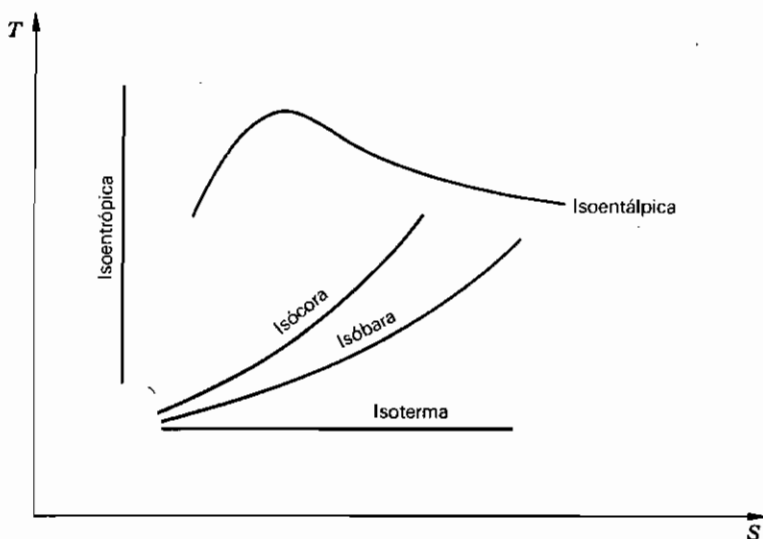


Figura 8.1. Curvas que representan procesos reversibles de un sistema hidrostático sobre un diagrama TS .

Las ecuaciones precedentes proporcionan un método general para calcular una variación de entropía, pero no la entropía absoluta de un sistema en un estado determinado. Si se desea disponer de una colección de tablas para calcular diferencias de entropía, un procedimiento conveniente consiste en elegir un estado de referencia arbitrario y calcular la variación de entropía del sistema entre este estado y todos los demás. Así, en el caso del agua, se elige como estado de referencia el del agua saturada a 0.01°C y a su propia presión de vapor de 611 Pa, y todas las entropías se refieren a este estado.

De la Ecuación (8-6) se deduce que, en un diagrama TS , la pendiente de una curva que representa un proceso isócoro reversible es

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V};$$

y de la Ecuación (8-7), la pendiente de una isóbara reversible es

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}.$$

En la Figura 8.1 se representan sobre un diagrama TS las curvas que corresponden a varios tipos de procesos de un sistema hidrostático.

En la Figura 8.2 se representa el diagrama TS de una sustancia tal como el CO_2 . La curva de A a F es una isóbara típica, que representa una serie de

procesos isobáricos reversibles en los cuales el sólido se transforma finalmente en vapor. Así:

AB = calentamiento isobárico del sólido hasta su punto de fusión.

BC = fusión isobárica, isotérmica.

CD = calentamiento isobárico del líquido hasta su punto de ebullición.

DE = vaporización isobárica, isotérmica.

EF = calentamiento isobárico del vapor (recalentamiento).

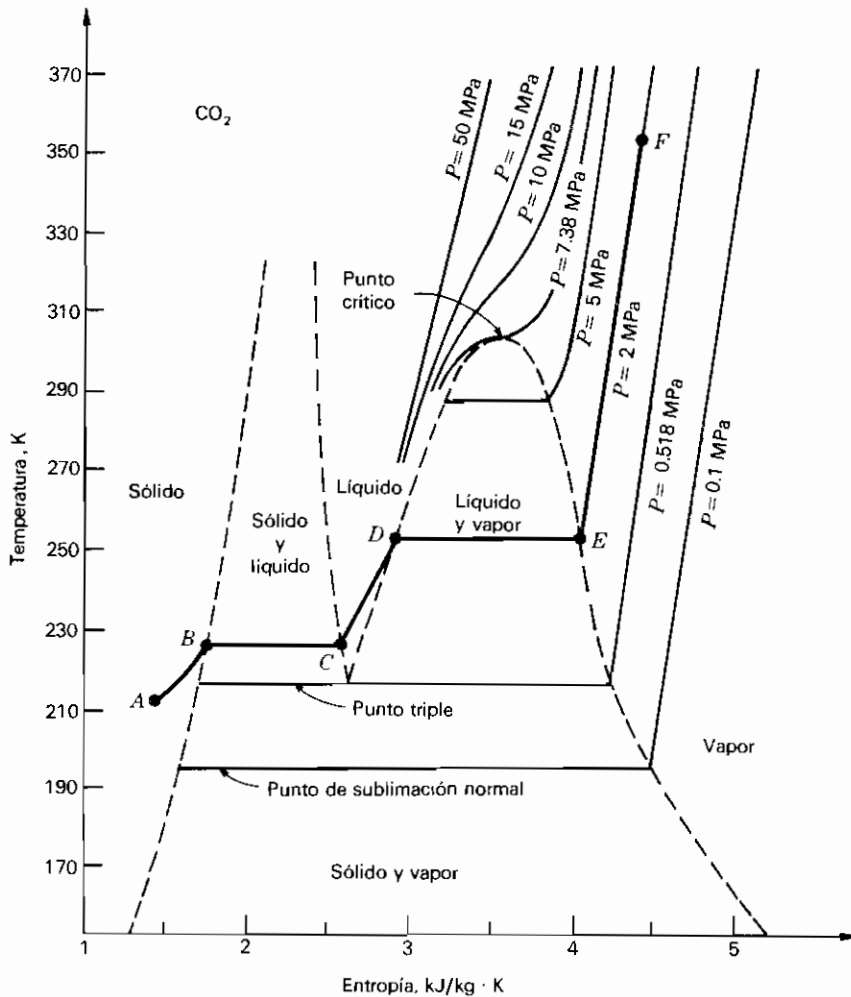


Figura 8.2. Diagrama TS para el CO₂. (Las dos líneas de trazos que limitan la región sólido-líquido son hipotéticas.)

El área situada por debajo del segmento BC representa el calor de fusión a la temperatura que corresponde, y el área bajo el segmento DE representa el calor de vaporización. Análogamente, el calor de sublimación viene representado por el área situada por debajo de cualquier línea de sublimación. En el diagrama resulta evidente que el calor de vaporización se anula en el punto crítico y también que en el punto triple el calor de sublimación es igual a la suma de los calores de fusión y de vaporización.

8.4. CICLO DE CARNOT

Durante una parte del ciclo realizado por el sistema en un motor se absorbe cierta cantidad de calor de una fuente caliente; durante otra parte del ciclo se cede una cantidad menor de calor a una fuente más fría. Por esta razón se dice que el motor funciona entre estas dos fuentes. Puesto que es un hecho experimental que siempre se cede cierta cantidad de calor a la fuente más fría, el rendimiento de un motor real no alcanza nunca el 100 por 100. Suponiendo que disponemos de dos fuentes a temperaturas dadas, es importante responder a las siguientes preguntas: (1) ¿Cuál es el rendimiento máximo que puede alcanzarse con un motor que funcione entre estas dos fuentes? (2) ¿Cuáles son las características de tal motor? (3) ¿Cuál es el efecto de la naturaleza de la sustancia que experimenta el ciclo?

La importancia de estas cuestiones fue reconocida por Nicolás Léonard Sadi Carnot, eminente y joven ingeniero francés quien en 1824, antes del establecimiento del primer principio de la termodinámica, describió en un trabajo titulado «Réflexions sur la puissance motrice du feu» un motor ideal funcionando según un ciclo particularmente sencillo conocido como *ciclo de Carnot*. En la Figura 7.8 se esquematiza un ciclo general de Carnot, y en la Figura 7.9 otro realizado por un gas ideal con sólo dos variables independientes.

Un motor que funciona según un ciclo de Carnot se denomina *motor de Carnot*. Este motor funciona de un modo particularmente sencillo entre dos fuentes. *Todo el calor que se absorbe lo es a una temperatura alta constante, o sea, la de la fuente caliente. Asimismo, todo el calor cedido lo es a una temperatura más baja constante, la de la fuente fría.* Los procesos que unen las isotermas de alta y baja temperatura son reversibles y adiabáticos. Dado que los cuatro procesos son reversibles, el ciclo de Carnot es un ciclo reversible (véase Prob. 6.1).

Si un motor ha de funcionar sólo entre dos fuentes y, además, según un ciclo reversible, ha de ser un motor de Carnot. Por ejemplo, si entre dos fuentes se realiza un ciclo Otto, las transferencias de calor en los dos procesos isócoros implicarían diferencias finitas de temperatura y, por tanto, el ciclo no podría ser reversible. Inversamente, si el ciclo Otto se realizara reversiblemente, se necesitaría una serie de fuentes y no sólo dos. Por tanto, la expresión «motor de Carnot» significa «un motor reversible que funciona entre dos fuentes únicamente».

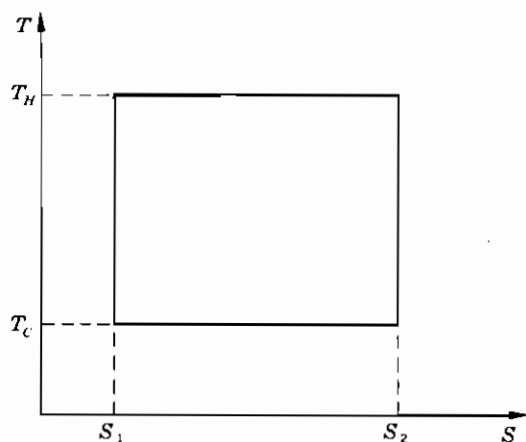


Figura 8.3. Todo ciclo de Carnot, correspondiente a un sistema con cualquier número de coordenadas independientes, queda representado por un rectángulo sobre un diagrama TS .

Un motor de Carnot que absorbe el calor Q_H de una fuente caliente a T_H y cede el calor Q_C a una fuente a T_C tiene un rendimiento η igual a $1 - |Q_C|/|Q_H|$. Dado que, entre las dos mismas superficies isoentrópicas,

$$\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H},$$

$$\boxed{\eta \text{ (Carnot)} = 1 - \frac{T_C}{T_H}} \quad (8-10)$$

Para que un motor de Carnot tenga un rendimiento del 100 por 100, T_C debe anularse. Puesto que la naturaleza no nos proporciona una fuente en el cero absoluto, un motor térmico con rendimiento del 100 por 100 es una imposibilidad práctica.

Para exponer las características de un ciclo de Carnot es particularmente interesante un diagrama TS . Los dos procesos adiabáticos reversibles son rectas verticales, y ambos procesos isotérmicos reversibles son rectas horizontales, comprendidas entre las dos rectas verticales, de modo que el ciclo viene representado por un rectángulo, como indica la Figura 8.3. Esto es cierto independientemente de la naturaleza del sistema y el número de coordenadas termodinámicas independientes.

8.5. ENTROPIA Y REVERSIBILIDAD

Para comprender el significado físico de la entropía y su importancia en el mundo de la ciencia, es necesario estudiar todas las variaciones de entropía que tienen lugar cuando un sistema experimenta un cierto proceso. Si calculamos la variación de entropía del sistema y le añadimos la variación de entropía del entorno inmediato, se obtiene una cantidad que es la suma de

todos los cambios de entropía ocasionados por este proceso particular. Podemos decir que se trata de la *variación de entropía del universo* debida al proceso en cuestión.

Cuando una fuente absorbe o cede una cantidad finita de calor, en cada unidad de masa de aquélla se producen cambios extremadamente pequeños de las coordenadas termodinámicas. Por consiguiente, la variación de entropía por unidad de masa es muy pequeña. Sin embargo, dado que la masa total de una fuente es grande, el cambio total de entropía es finito. Supongamos que una fuente está en contacto con un sistema y que la fuente absorbe el calor Q a la temperatura T . La fuente experimenta cambios no disipativos determinados enteramente por la cantidad de calor absorbida. Los mismos cambios tendrían lugar exactamente *en la fuente* si la misma cantidad de calor Q fuera transferida de forma reversible. Por tanto, la variación de entropía de la fuente es Q/T . Por consiguiente, *cuando una fuente absorbe el calor Q a la temperatura T de un sistema arbitrario, durante una clase cualquiera de proceso, el cambio de entropía de la fuente es Q/T .*

Consideremos ahora la variación de entropía del universo debida a la realización de un proceso reversible cualquiera. El proceso irá acompañado, en general, por un paso de calor entre un sistema y un conjunto de fuentes, cuyas temperaturas varían de T_i a T_f . Durante *cualquier* porción infinitesimal del proceso se transfiere entre el sistema y una de las fuentes a la temperatura T una cantidad de calor dQ_R . Sea dQ_R un número positivo. Si dQ_R es absorbido por el sistema, se tiene

$$dS \text{ del sistema} = + \frac{dQ_R}{T},$$

$$dS \text{ de la fuente} = - \frac{dQ_R}{T},$$

y la variación de entropía del universo $\sum dS$ es nula. Si dQ_R es cedido por el sistema, entonces, evidentemente,

$$dS \text{ del sistema} = - \frac{dQ_R}{T},$$

$$dS \text{ de la fuente} = + \frac{dQ_R}{T},$$

y la variación de entropía del universo $\sum dS$ vuelve a ser nula. Si dQ_R es cero, ni el sistema ni la fuente experimentarán cambios de entropía y el cambio de entropía del universo todavía es nulo. Dado que esto se cumple para cualquier porción infinitesimal del proceso reversible, será cierto en todas ellas; consecuentemente, podemos concluir que *cuando se realiza un proceso reversible, la entropía del universo permanece invariable*. Sin embargo, todos los procesos naturales son irreversibles.

8.6. ENTROPIA E IRREVERSIBILIDAD

Cuando un sistema experimenta un proceso irreversible entre un estado de equilibrio inicial y un estado de equilibrio final, el cambio de entropía del sistema es igual a

$$\Delta S(\text{sistema}) = S_f - S_i = \int_{R,i}^f \frac{dQ}{T},$$

donde R indica *cualquier proceso reversible elegido arbitrariamente*, mediante el cual el sistema puede pasar del estado inicial al final. No se realiza integración a lo largo de la trayectoria irreversible original. El proceso irreversible se ha sustituido por uno reversible. Esto puede hacerse fácilmente si los estados inicial y final del sistema son estados de equilibrio. Cuando el estado inicial o el final no son de equilibrio deben utilizarse métodos especiales. Por el momento nos limitaremos a considerar procesos irreversibles que supongan estados inicial y final de equilibrio.

Procesos que presentan irreversibilidad mecánica externa

(a) Aquellos que suponen la disipación isotérmica de trabajo, a través de un sistema (que permanece inalterado), en energía interna de una fuente, tales como:

1. Agitación irregular de un líquido viscoso en contacto con una fuente.
2. Detención de un líquido en rotación o vibración en contacto con una fuente.
3. Deformación inelástica de un sólido en contacto con una fuente.
4. Paso de carga eléctrica a través de una resistencia en contacto con una fuente.
5. Histéresis magnética de una sustancia en contacto con una fuente.

En el caso de cualquier proceso que suponga la transformación isotérmica de trabajo W en un sistema en energía interna de una fuente, no hay variación de entropía en el sistema porque las coordenadas termodinámicas no cambian. Hay un paso de calor Q hacia la fuente, siendo $Q = W$. Dado que la fuente absorbe Q unidades de calor a la temperatura T , su variación de entropía es $+Q/T$ o $+W/T$. La variación de entropía del universo es, por consiguiente, W/T , que es una cantidad positiva.

(b) Aquellos que suponen la disipación adiabática de trabajo en energía interna de un sistema, tales como:

1. Agitación irregular de un líquido viscoso aislado térmicamente.
2. Detención de un líquido en rotación o vibración aislado térmicamente.
3. Deformación inelástica de un sólido aislado térmicamente.

4. Paso de carga eléctrica por una resistencia aislada térmicamente.
5. Histéresis magnética de una sustancia aislada térmicamente.

En el caso de cualquier proceso que suponga la transformación adiabática de trabajo W en energía interna de un sistema cuya temperatura aumenta de T_i a T_f a presión constante, no hay paso de calor hacia o desde el entorno y, por tanto, la variación de entropía del entorno inmediato es cero. Para calcular la variación de entropía del sistema, el proceso irreversible inicial debe sustituirse por otro reversible que lleve el sistema desde el estado inicial dado (temperatura T_i , presión P) hasta el estado final (temperatura T_f , presión P). Sustituyamos la realización irreversible de trabajo por un paso isobárico reversible de calor desde una serie de fuentes cuyas temperaturas varíen entre T_i y T_f . La variación de entropía del sistema será

$$\Delta S(\text{sistema}) = \int_{R, T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T}.$$

Para un proceso isobárico,

$$dQ_R = C_P dT,$$

$$\text{y} \quad \Delta S(\text{sistema}) = \int_{T_i}^{T_f} C_P \frac{dT}{T}.$$

Finalmente, si se supone C_P constante,

$$\Delta S(\text{sistema}) = C_P \ln \frac{T_f}{T_i},$$

y el cambio de entropía del universo es $C_P \ln (T_f/T_i)$, que es una cantidad positiva.

Procesos que presentan irreversibilidad mecánica interna

Aquellos que implican la transformación de la energía interna de un sistema en energía mecánica y ésta, de nuevo, en energía interna, tales como:

1. Expansión de un gas ideal en el vacío (expansión libre).
2. Gas pasando a través de un tabique poroso (proceso de estrangulación).
3. Chasquido de un alambre tenso al cortarlo.
4. Desvanecimiento de una película de jabón al pincharla.

En el caso de la expansión libre de un gas ideal, el cambio de entropía del entorno inmediato es nulo. Para calcular el cambio de entropía del sistema, la expansión libre ha de sustituirse por un proceso reversible que lleve el gas

desde su estado inicial (volumen V_i , temperatura T) hasta el estado final (volumen V_f , temperatura T). Evidentemente, el proceso reversible más adecuado es una expansión isotérmica reversible a la temperatura T , desde el volumen V_i al volumen V_f . Entonces, el cambio de entropía del sistema es

$$\Delta S (\text{sistema}) = \int_{R, V_i}^{V_f} \frac{dQ}{T}.$$

Para un proceso isotérmico de un gas ideal,

$$dQ_R = P dV,$$

y
$$\frac{dQ_R}{T} = nR \frac{dV}{V};$$

de donde
$$\Delta S (\text{sistema}) = nR \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

El cambio de entropía del universo es, por consiguiente, $nR \ln (V_f/V_i)$, que es un número positivo.

Procesos que presentan irreversibilidad térmica externa

Aquellos que implican transferencia de calor en virtud de una diferencia finita de temperaturas, tales como:

1. Conducción o radiación de calor desde un sistema a su entorno más frío.
2. Conducción o radiación de calor a través de un sistema (que permanece inalterado) desde una fuente caliente a otra más fría.

En el caso de la conducción de Q unidades de calor a través de un sistema (que permanece inalterado) desde una fuente a la temperatura T_1 a otra más fría, a la temperatura T_2 , son evidentes los siguientes pasos:

$$\Delta S (\text{sistema}) = 0,$$

$$\Delta S (\text{fuente caliente}) = -\frac{Q}{T_1},$$

$$\Delta S (\text{fuente fría}) = +\frac{Q}{T_2},$$

y
$$\sum \Delta S = \Delta S (\text{universo}) = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}.$$

Procesos que presentan irreversibilidad química

Aquellos que suponen un cambio espontáneo de estructura interna, composición química, densidad, etc., tales como:

1. Reacción química.
2. Difusión de dos gases inertes ideales distintos.
3. Mezcla de alcohol y agua.
4. Solidificación de un líquido sobreenfriado.
5. Condensación de un vapor sobresaturado.
6. Disolución de un sólido en agua.
7. Osmosis.

Suponiendo que la difusión de dos gases inertes ideales distintos sea equivalente a dos expansiones libres separadas, para una de las cuales

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i},$$

y tomando un mol de cada gas con $V_i = v$ y $V_f = 2v$, se obtiene

$$\sum \Delta S = 2R \ln 2,$$

que es un número positivo. Todos los resultados de esta sección se resumen en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Variación de entropía del universo debida a procesos naturales

Tipo de irreversibilidad	Procesos irreversibles	Variación de entropía del sistema ΔS (sist.)	Variación de entropía del entorno local ΔS (ent.)	Variación de entropía del universo $\sum \Delta S$
Irreversibilidad mecánica externa	Disipación isotérmica de trabajo a través de un sistema aumentando la energía interna de una fuente	0	$\frac{W}{T}$	$\frac{W}{T}$
	Disipación adiabática de trabajo en energía interna de un sistema	$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$	0	$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$
Irreversibilidad mecánica interna	Expansión libre de un gas ideal	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	0	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$
Irreversibilidad térmica externa	Transferencia de calor a través de un medio, desde una fuente caliente a una fría	0	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$
Irreversibilidad química	Difusión de dos gases inertes ideales distintos	$2R \ln 2$	0	$2R \ln 2$

8.7. ENTROPIA Y ESTADOS DE NO EQUILIBRIO

El cálculo de las variaciones de entropía asociadas a los procesos irreversibles tratados en la Sección 8.6 no ofreció dificultades especiales porque en todos ellos el sistema o no cambia en absoluto (en cuyo caso únicamente deben calcularse cambios de entropía de las fuentes) o los estados extremos del mismo son estados de equilibrio que pueden unirse por un proceso reversible adecuado. Consideremos, sin embargo, los siguientes procesos que suponen irreversibilidad térmica interna. Una barra térmicamente conductora, en la que se ha provocado una distribución no uniforme de temperaturas por contacto de un extremo con una fuente caliente y del otro con una fuente fría, es separada de las fuentes y después aislada térmicamente y mantenida a presión constante. La barra alcanzará finalmente una temperatura uniforme como consecuencia de un flujo interno de calor, pero el paso tendrá lugar desde un estado inicial de no equilibrio hasta un estado final de equilibrio. Evidentemente, es imposible hallar un proceso reversible mediante el cual el sistema puede pasar del mismo estado inicial al mismo estado final. Por consiguiente, ¿qué significado puede atribuirse al cambio de entropía asociado a este proceso?

Consideremos la barra compuesta por un número infinito de secciones infinitamente delgadas, cada una de las cuales tiene una temperatura inicial distinta, pero que todas ellas adquieren la misma temperatura final. Imaginemos que aislamos entre sí todas las secciones, manteniéndolas a la misma presión, y que después cada sección se pone en contacto sucesivamente con una serie de fuentes cuyas temperaturas varían desde la temperatura inicial de cada sección particular hasta la temperatura final común. Esto define un número infinito de procesos isobáricos reversibles, que pueden utilizarse para llevar el sistema desde un estado inicial de no equilibrio a su estado final de equilibrio. Definiremos ahora la variación de entropía como el resultado de la integración de dQ/T extendida a todos estos procesos reversibles. En otras palabras, en ausencia de un proceso reversible para llevar el sistema de i a f , concebimos un número infinito de procesos reversibles —uno para cada elemento de volumen.

Como ejemplo, consideremos la barra de longitud L , representada en la Figura 8.4. Un elemento típico de volumen, situado a la distancia x , tiene una masa

$$dm = \rho A dx,$$

siendo ρ la densidad y A el área de la sección transversal. La capacidad calorífica de la sección es

$$c_p dm = c_p \rho A dx.$$

Supongamos que la distribución inicial de temperaturas es lineal, de modo que la sección situada a la distancia x tiene una temperatura inicial

$$T_i + T_0 - \frac{T_0 - T_L}{L} x.$$

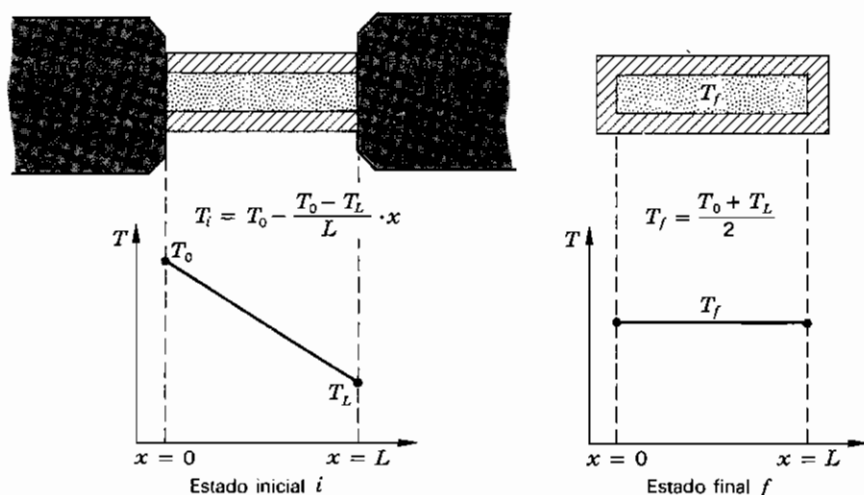


Figura 8.4. Proceso que presenta irreversibilidad térmica interna.

Si no hay pérdida de calor y, para simplificar, suponemos que la conductividad térmica, la densidad y la capacidad calorífica de todas las secciones son constantes, entonces la temperatura final será

$$T_f = \frac{T_0 + T_L}{2}.$$

Integrando dQ/T a lo largo de una transferencia de calor isobárica reversible, entre el elemento de volumen y una serie de fuentes cuyas temperaturas varían desde T_i hasta T_f , obtenemos para el cambio de entropía de este elemento de volumen,

$$\begin{aligned} c_p \rho A \, dx \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} &= c_p \rho A \, dx \ln \frac{T_f}{T_i} \\ &= c_p \rho A \, dx \ln \frac{T_f}{T_0 - \frac{T_0 - T_L}{L} x} \\ &= -c_p \rho A \, dx \ln \left(\frac{T_0}{T_f} - \frac{T_0 - T_L}{LT_f} x \right). \end{aligned}$$

Una vez realizada la integración para toda la barra, el cambio total de entropía es

$$\sum \Delta S = -c_p \rho A \int_0^L \ln \left(\frac{T_0}{T_f} - \frac{T_0 - T_L}{LT_f} x \right) dx,$$

que, después de integrar* y simplificar, se expresa

$$\sum \Delta S = C_p \left(1 + \ln T_f + \frac{T_L}{T_0 - T_L} \ln T_L - \frac{T_0}{T_0 - T_L} \ln T_0 \right).$$

Para demostrar que el cambio de entropía es positivo, tomemos un ejemplo numérico, tal como $T_0 = 400$ K; $T_L = 200$ K, de donde $T_f = 300$ K. Entonces,

$$\begin{aligned} \sum \Delta S &= 2.30C_p \left(\frac{1}{2.30} + 2.477 + 2.301 - 2 \times 2.602 \right) \\ &= 0.019C_p. \end{aligned}$$

Idéntico método puede utilizarse para calcular la variación de entropía de un sistema durante un proceso desde un estado inicial de no equilibrio, caracterizado por una distribución no uniforme de presión, hasta un estado final de equilibrio en el que la presión es uniforme. En los problemas propuestos al final de este capítulo se dan ejemplos de tales procesos.

8.8. PRINCIPIO DEL AUMENTO DE ENTROPIA

Se ha encontrado que el cambio de entropía del universo asociado con cada uno de los procesos irreversibles considerados es positivo. Por consiguiente, ello nos induce a creer que siempre que tiene lugar un proceso irreversible la entropía del universo aumenta. Para establecer de una forma más general esta proposición, conocida como *principio del aumento de entropía*, basta con limitar nuestra atención únicamente a los procesos adiabáticos, ya que hemos visto que dicho principio es cierto para todos los procesos que suponen transferencia irreversible de calor. Comenzamos la demostración considerando el caso especial de un proceso adiabático irreversible entre dos estados de equilibrio de un sistema.

1. Sea un sistema, como de ordinario, con tres coordenadas independientes, T , X y X' , y tomemos como estado inicial el representado por el punto i del diagrama de la Figura 8.5. Supongamos que el sistema experimenta un *proceso adiabático irreversible* hasta el estado f ; en tal caso el cambio de entropía es

$$\Delta S = S_f - S_i.$$

Puede o no tener lugar un cambio de temperatura. En uno u otro caso hagamos experimentar al sistema un *proceso adiabático reversible* $f \rightarrow k$, de

* $\int \ln(a + bx) dx = \frac{1}{b}(a + bx) \ln(a + bx) - x.$

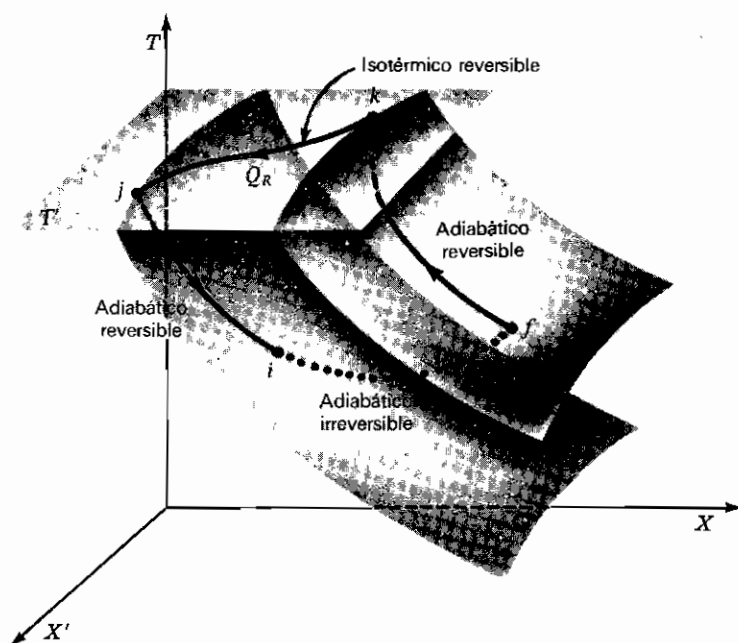


Figura 8.5. El proceso $i \rightarrow f$ es irreversible y adiabático. El ciclo $ifkji$ contradice el segundo principio, a menos que $S_f > S_i$.

sentido tal que eleve su temperatura hasta un valor T' , que es la temperatura de una fuente elegida arbitrariamente. Supongamos ahora que ponemos el sistema en contacto con la fuente y se le hace experimentar un *proceso isotérmico reversible* $k \rightarrow j$, hasta que su entropía sea la que tenía al principio. Finalmente, un *proceso adiabático reversible* $j \rightarrow i$ retornará el sistema a su estado inicial. El cambio neto de entropía para el ciclo es cero, y sólo tienen lugar cambios de entropía durante los dos procesos $i \rightarrow f$ y $k \rightarrow j$. En consecuencia,

$$(S_f - S_i) + (S_j - S_k) = 0.$$

Si ΔS es el cambio de entropía asociado a la parte irreversible del ciclo ($\Delta S = S_f - S_i$), se concluye que

$$\Delta S = S_k - S_j.$$

La única transferencia de calor Q_R durante el ciclo corresponde al proceso isotérmico $k \rightarrow j$, siendo

$$Q_R = T(S_j - S_k).$$

En el ciclo se ha realizado una cantidad (neta) W de trabajo, siendo

$$W(\text{neto}) = Q_R.$$

Según el segundo principio de termodinámica, es evidente que el calor Q_R no puede haberse cedido al sistema —es decir, Q_R no puede ser positivo—, pues tendríamos un proceso cíclico en el que no se habría producido otro efecto que la extracción de calor de una fuente y la realización de una cantidad equivalente de trabajo. En consecuencia, $Q_R \leq 0$, y

$$T(S_j - S_k) \leq 0,$$

y finalmente,

$$\Delta S \geq 0.$$

2. Si suponemos que el proceso adiabático irreversible inicial tuvo lugar sin ningún cambio de entropía, entonces será posible hacer volver el sistema a i por medio de un proceso adiabático reversible. Además, dado que el calor neto transferido en este ciclo es nulo, el trabajo neto será también nulo. Por consiguiente, en estas circunstancias, el sistema y su entorno recuperarían sus estados iniciales sin producirse ningún otro cambio, lo que implica que el proceso inicial era reversible. Como esto contradice nuestra afirmación inicial, la entropía del sistema no puede permanecer invariable. Por tanto,

$$\Delta S > 0. \quad (8-11)$$

3. Imaginemos ahora que el sistema es no homogéneo, con distribuciones no uniformes de temperatura y presión y que experimenta un proceso adiabático irreversible en el cual pueden tener lugar mezcla y reacción química. Si suponemos que el sistema puede subdividirse en partes (infinitesimales, si es necesario) y que es posible asignar a cada una temperatura, presión, composición, etc., definidas, de modo que cada parte tenga una entropía determinada por sus coordenadas, entonces podemos definir la entropía del sistema como suma de las entropías de sus partes. Si suponemos ahora que es posible devolver *cada parte* a su estado inicial, mediante el proceso reversible descrito en el apartado 1, utilizando la misma fuente para cada parte, se deduce que ΔS para el sistema es positivo.

Debe destacarse que hemos hecho dos hipótesis, a saber: (1) que la entropía de un sistema puede definirse subdividiéndolo en partes y sumando las entropías de estas partes, (2) que es posible hallar o imaginar procesos reversibles mediante los cuales las mezclas pueden separarse y las reacciones pueden transcurrir en sentido opuesto. La justificación de estas hipótesis se apoya en pequeña medida en bases experimentales. Así, en un capítulo posterior describiremos un dispositivo, que utiliza membranas semipermeables, mediante el cual puede separarse reversiblemente una mezcla de dos gases inertes ideales diferentes. También puede concebirse un dispositivo análogo mediante el cual una reacción química tenga lugar en el sentido

deseado. Sin embargo, la justificación principal de estas hipótesis y, por consiguiente, del principio de la entropía, se halla en el hecho de que conducen a resultados en completo acuerdo con la experiencia; para el físico experimental esto es suficiente.

4. Como última etapa de nuestra argumentación, consideremos un conjunto de sistemas y fuentes dentro de una envoltura adiabática. Todas las transferencias de calor que implican diferencias finitas de temperatura suponen incrementos netos de entropía, y todos los procesos adiabáticos que implican cambios de estado irreversibles, mezcla, reacción química, etc., van acompañados también por incrementos netos de entropía. La envoltura adiabática constituye el «universo», pues incluye a todos los sistemas y fuentes que interactúan durante el proceso considerado. Se deduce, por tanto, que el comportamiento de la *entropía del universo* como resultado de *cualquier* clase de proceso puede representarse de la siguiente forma abreviada:

$$\sum \Delta S \geq 0, \quad (8-12)$$

en la que el signo de igualdad se refiere a procesos reversibles y la desigualdad a procesos irreversibles.

8.9. APLICACIONES DEL PRINCIPIO DE LA ENTROPIA A LA INGENIERIA

Siempre que se producen procesos irreversibles, la entropía del universo aumenta. En el funcionamiento real de un dispositivo, tal como un motor o un frigorífico, es posible a menudo calcular la suma de todos los cambios de entropía. El hecho de que esta suma sea positiva nos permite deducir útiles consecuencias respecto al comportamiento del dispositivo. Dos ejemplos importantes extraídos de la ingeniería mecánica ilustrarán la sencillez y eficacia del principio de la entropía.

1. Consideremos un motor térmico realizando un *ciclo arbitrario*, como indica la Figura 8.6a, extrayendo el calor Q de una fuente a T_H , suministrando un trabajo W y cediendo el calor $Q - W$ a una fuente más fría a T_C . De acuerdo con el principio de la entropía,

$$\sum \Delta S (\text{universo}) = \frac{Q - W}{T_C} - \frac{Q}{T_H} \geq 0,$$

$$\text{o} \quad W \leq Q - \frac{T_C}{T_H} Q;$$

de donde

$$W_{\max} = Q \left(1 - \frac{T_C}{T_H} \right)$$

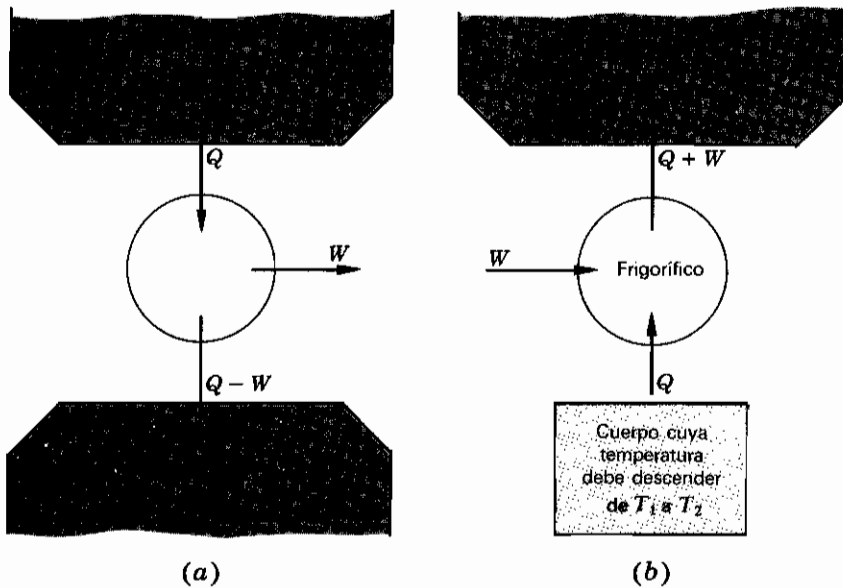


Figura 8.6. (a) Motor funcionando entre dos fuentes a T_H y T_C . (b) Frigorífico funcionando entre una fuente a T_1 y un cuerpo finito y haciendo descender la temperatura del cuerpo desde T_1 hasta T_2 .

Dado que $W_{\text{máx}}/Q$ es el rendimiento máximo de un motor extrayendo el calor Q de una fuente a T_H y cediendo calor a una fuente a T_C , y puesto que $1 - T_C/T_H$, como muestra la Ecuación (8-10), es el rendimiento de un motor de Carnot, concluimos que el *rendimiento máximo de cualquier motor que trabaje entre dos fuentes coincide con el de un motor de Carnot que trabaje entre las mismas fuentes*.

2. Supongamos que se desea solidificar agua o licuar aire, es decir, descender la temperatura de un cuerpo de masa finita desde la temperatura T_1 de su entorno hasta cualquier temperatura T_2 . Se utilizará un frigorífico funcionando según un ciclo entre una fuente a T_1 y el propio cuerpo, con lo cual al cabo de un cierto número de ciclos completos se ha extraído del cuerpo una cantidad de calor Q , se ha suministrado al frigorífico una cantidad de trabajo W y se ha cedido a la fuente un calor $Q + W$, como indica la Figura 8.6b. La lista de los cambios de entropía es

$$\Delta S \text{ del cuerpo} = S_2 - S_1,$$

$$\Delta S \text{ del refrigerante} = 0,$$

y
$$\Delta S \text{ de la fuente} = \frac{Q + W}{T_1}.$$

Aplicando el principio de la entropía,

$$S_2 - S_1 + \frac{Q + W}{T_1} \geq 0;$$

de donde
$$W \geq T_1(S_1 - S_2) - Q.$$

Se deduce que el valor mínimo posible de W es

$$W \text{ (mín)} = T_1(S_1 - S_2) - Q.$$

Si se dispone de tablas de propiedades termodinámicas del material, sólo es necesario conocer los estados inicial y final para obtener a partir de ellas $S_1 - S_2$, y si el cuerpo experimenta un proceso isobárico, el valor de Q . El valor calculado de W (mín) se utiliza para la estimación del coste mínimo de funcionamiento de la instalación frigorífica.

8.10. ENTROPIA Y ENERGIA NO UTILIZABLE

Supongamos que de una fuente a la temperatura T puede extraerse una cantidad de calor Q y que se desea convertir en trabajo la mayor cantidad posible de este calor Q . Si T_0 es la temperatura de la fuente *más fría* disponible, se tiene

$$W \text{ (máx)} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right),$$

que representa la cantidad máxima de energía disponible como trabajo cuando se extraen Q unidades de calor de una fuente a la temperatura T . Por tanto, es evidente que cualquier energía que exista en la fuente a T_0 , y que pueda extraerse sólo en forma de calor, se encuentra en un estado tal que no es utilizable para la obtención de trabajo. Sin embargo, la energía potencial de un dispositivo mecánico sin rozamiento (cuando se mide desde la posición de energía potencial mínima) se encuentra en una forma tal que es completamente utilizable para la obtención de trabajo. Estableceremos la siguiente proposición: *Siempre que tiene lugar un proceso irreversible, el efecto sobre el universo es igual al que se produciría si se convirtiese una cierta cantidad de energía, de una forma en la cual es completamente utilizable para obtener trabajo en otra completamente inadecuada para la realización de trabajo. Esta cantidad de energía E es T_0 veces el cambio de entropía del universo ocasionado por el proceso irreversible.*

Como la demostración general de esta proposición es algo abstracta, consideremos primero un caso particular, a saber: la conducción irreversible de calor provocada por un gradiente finito de temperatura. Supongamos que a lo largo de una barra se conduce el calor Q desde una zona a la temperatura T_1 a una zona a la temperatura T_2 . Cuando se ha realizado la conducción, tenemos disponible el calor Q a la temperatura inferior T_2 , del cual la parte utilizable para la producción de trabajo es:

$$\text{Trabajo máximo después de la conducción} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right).$$

Si no hubiese tenido lugar la conducción, habríamos dispuesto del calor Q a una temperatura superior T_1 , y la cantidad máxima de trabajo que hubiera podido obtenerse sería:

$$\text{Trabajo máximo antes de la conducción} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right).$$

Evidentemente, la cantidad de energía E que no ha estado disponible para producir trabajo es la diferencia

$$\begin{aligned} E &= Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) - Q \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right) \\ &= T_0 \left(\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} \right) \\ &= T_0 \Delta S \quad (\text{universo}). \end{aligned}$$

Por consiguiente, se ve que la proposición es cierta para el caso especial de la conducción del calor. Dado que no es posible tratar todos los procesos irreversibles de esta forma sencilla, deberemos adoptar un criterio más abstracto para establecer la proposición de un modo general.

Consideremos un dispositivo mecánico, tal como un objeto suspendido o un resorte comprimido, capaz de realizar trabajo sobre un sistema. Supongamos que el sistema está en contacto con una fuente a la temperatura T . El dispositivo mecánico y la fuente T constituyen el *entorno inmediato* del sistema. Supongamos que tiene lugar un proceso irreversible en el cual el dispositivo mecánico realiza un trabajo W sobre el sistema, la energía interna del sistema varía de U_i a U_f , y entre el sistema y la fuente se transfiere el calor Q . Entonces, según el primer principio,

$$Q = U_f - U_i - W,$$

y, de acuerdo con el segundo principio,

$$S_f - S_i \text{ (sistema y entorno inmediato)} > 0.$$

Supongamos ahora que se desea provocar exactamente los mismos cambios en el sistema y en el entorno inmediato que los ocasionados por el proceso irreversible, *pero sólo mediante procesos reversibles*. Esto requeriría, en general, el uso de motores y frigoríficos de Carnot que, a su vez, deberían funcionar asociados a un dispositivo mecánico y una fuente calorífica auxiliares. Como dispositivo mecánico auxiliar puede considerarse, como es habitual, un objeto suspendido o un resorte comprimido. Como fuente calorífica auxiliar escojamos una cuya temperatura sea la más baja disponible, digamos T_0 . Ambos constituyen el *entorno auxiliar*. Con la ayuda de motores y frigoríficos de Carnot adecuados, que funcionen según ciclos,

asociados al entorno auxiliar, es posible provocar en el sistema y en el entorno inmediato, sólo mediante procesos reversibles, los mismos cambios que tuvieron lugar como consecuencia de procesos irreversibles. Si se hace esto, la variación de entropía del sistema y del entorno inmediato es la misma que antes, ya que se ha pasado del mismo estado inicial al mismo estado final. Sin embargo, el entorno auxiliar debe experimentar un cambio de entropía igual y opuesto, porque el cambio neto de entropía del universo durante los procesos reversibles es nulo.

Dado que el cambio de entropía del sistema y del entorno local es positivo, la variación de entropía del entorno auxiliar es negativa. Consecuentemente, la fuente a T_0 debe haber cedido una cierta cantidad de calor E . Puesto que no ha aparecido energía suplementaria ni en el sistema ni en el entorno local, la energía E tiene que haberse transformado en trabajo sobre el dispositivo mecánico auxiliar. Por tanto, resulta que *cuando los mismos cambios que se produjeron anteriormente en un sistema y su entorno local mediante un proceso irreversible se llevan a cabo de forma reversible, una fuente auxiliar a T_0 cede una cantidad de energía E en forma de calor que aparece en forma de trabajo sobre un dispositivo mecánico auxiliar*. En otras palabras, la energía E se transforma, de una forma en la cual era inadecuada para producir trabajo, en otra que es totalmente capaz de realizarlo. Como el proceso original no se había realizado de forma reversible, la energía E no se convirtió en trabajo y, por consiguiente, *E es la energía no utilizable para la realización de trabajo* a causa de la irreversibilidad del proceso.

Resulta sencillo calcular la energía que se convierte en no utilizable durante un proceso irreversible. Si los mismos cambios se producen reversiblemente, la variación de entropía del sistema y del entorno local es la misma que antes, es decir, $S_f - S_i$. La variación de entropía del entorno auxiliar es simplemente el cambio de entropía de la fuente calorífica auxiliar debido a la cesión de E unidades de calor a la temperatura T_0 , esto es, $-E/T_0$. Dado que la suma de las variaciones de entropía del sistema, del entorno local y del entorno auxiliar es nula, tenemos

$$S_f - S_i - \frac{E}{T_0} = 0;$$

de donde

$$E = T_0(S_f - S_i). \quad (8-13)$$

Por tanto, *la energía que se hace no utilizable para producir trabajo durante un proceso irreversible es T_0 veces la variación de entropía del universo provocada por el proceso irreversible*. Como durante un proceso reversible ninguna energía resulta no utilizable para producir trabajo, se deduce que *la cantidad máxima de trabajo se obtiene cuando un proceso tiene lugar reversiblemente*.

En la naturaleza, donde continuamente se realizan procesos irreversibles, hay energía que de forma continua se está haciendo no utilizable para la

producción de trabajo. Esta conclusión, conocida como *principio de la degradación de la energía* y desarrollada por Kelvin, proporciona una importante interpretación física del cambio de entropía del universo. Debe entenderse que la energía no utilizable para la realización de trabajo no es energía perdida. El primer principio se cumple siempre. La energía simplemente se transforma de una forma en otra. En lenguaje pintoresco podemos decir que la energía «va de mal en peor».

8.11. ENTROPIA Y DESORDEN

Se ha destacado que el trabajo, tal como se utiliza en termodinámica, es un concepto macroscópico. Debe haber cambios que puedan describirse por medio de coordenadas macroscópicas. Los movimientos al azar de moléculas individuales contra fuerzas intermoleculares no constituyen trabajo. El trabajo implica orden o movimiento ordenado. Siempre que el trabajo se disipa en energía interna aumenta el movimiento desordenado de las moléculas. Así, durante cualquier disipación isotérmica o adiabática de trabajo en energía interna, aumenta el movimiento desordenado de las moléculas tanto de una fuente de calor como de un sistema. Tales procesos suponen, por tanto, un paso de orden a desorden. Análogamente, dos gases mezclados representan un mayor grado de desorden que cuando están separados. Es posible considerar todos los procesos naturales desde este punto de vista, y en todos los casos el resultado es que *por parte de la naturaleza hay una tendencia a evolucionar hacia un estado de mayor desorden*.

El aumento de entropía del universo durante los procesos naturales es una expresión de esta evolución. En otras palabras, de un modo aproximado podemos decir que *la entropía de un sistema o de una fuente calorífica es una medida del grado de desorden molecular existente en dicho sistema o fuente*. Para asentar con firmeza estas ideas, debe definirse con propiedad el concepto de desorden. En el Capítulo 11 se demostrará que el desorden de un sistema puede calcularse aplicando la teoría de la probabilidad y que se expresa mediante la magnitud Ω , denominada *probabilidad termodinámica*. La relación entre entropía y desorden se demuestra que es

$$S = \text{const.} \ln \Omega. \quad (8-14)$$

Mediante esta ecuación adquiere un significado la entropía de un sistema en un estado de no equilibrio. Es decir, un estado de no equilibrio corresponde a un cierto grado de desorden y, por consiguiente, a una entropía definida.

8.12. ENTROPIA Y SENTIDO. ENTROPIA ABSOLUTA

El segundo principio de la termodinámica da respuesta a una cuestión no contenida en el primero: ¿en qué sentido tiene lugar un proceso? La respuesta

es que un proceso tiene siempre lugar en un sentido tal que produzca un aumento de entropía del universo. En el caso de un sistema aislado es la entropía del sistema la que tiende a aumentar. Por tanto, para hallar el estado de equilibrio de un sistema aislado es necesario simplemente expresar la entropía como función de ciertas coordenadas y aplicar las reglas corrientes del cálculo diferencial para hacer máxima la función. Cuando el sistema no está aislado, sino que se mantienen constantes, por ejemplo, la temperatura y la presión, hay otras variaciones de entropía a tener en cuenta. Se demostrará más tarde, sin embargo, que existe otra función, denominada *función de Gibbs*, referida sólo al sistema y cuyo comportamiento determina el equilibrio en estas condiciones.

En las aplicaciones prácticas de la termodinámica interesa únicamente saber en qué cantidad varía la entropía de un sistema al pasar de un estado inicial a otro final. En los casos en que se hace necesario realizar muchos de estos cálculos con el mínimo esfuerzo (por ejemplo, en aplicaciones del vapor, en problemas de refrigeración y licuación de gases, etc.) resulta oportuno disponer de una *tabla de entropías*, en la cual está representada la entropía del sistema para miles de estados distintos. Esto se obtiene asignando el valor cero a la entropía del sistema en un estado tipo elegido arbitrariamente y calculando el cambio de entropía desde este estado tipo a todos los demás. Al hacer esto se entiende que cualquier valor aislado de los que figuran como «entropía» carece de significado, y que la diferencia entre dos valores es realmente el cambio de entropía.

Es una cuestión muy importante y de gran interés en física saber si existe un estado tipo absoluto de un sistema en el cual la entropía sea realmente nula, de forma que la cifra obtenida al calcular la variación de entropía desde dicho estado cero a otro cualquiera represente la «entropía absoluta» del sistema. Planck fue el primero en sugerir que la entropía de un monocristal de un elemento puro en el cero absoluto de temperatura debía suponerse nula. El estado de entropía cero tiene, sin embargo, consecuencias estadísticas que implican, por así decirlo, ausencia de todo desorden molecular, atómico, electrónico y nuclear. Antes de atribuir cualquier significado a la idea de entropía nula, es necesario conocer todos los factores que contribuyen al desorden de un sistema. Un estudio adecuado de ello requiere la aplicación de ideas cuánticas a la mecánica estadística.

Fowler y Guggenheim, que han tratado el tema exhaustivamente, resumen la situación como sigue:

Podemos asignar, si lo deseamos, valor cero a la entropía de todos los cristales perfectos de un solo isótopo puro de un elemento aislado, en su estado idealizado en el cero absoluto de temperatura, pero aun esto carece de significación teórica a causa de los pesos del espín nuclear. Con el fin de calcular resultados experimentales, ha de elegirse algún cero arbitrario, y así la elección anterior u otra análoga resulta a menudo apropiada. Pero su carácter arbitrario no dejará de apreciarse al atribuir, en el futuro, cierta importancia a la entropía absoluta, idea que ha provocado mucha confusión y ha prestado poca ayuda al desarrollo del tema.

8.13. FLUJO Y PRODUCCION DE ENTROPIA

Consideremos la conducción de calor a lo largo de un alambre de cobre situado entre una fuente caliente a la temperatura T_1 y una fuente más fría a la temperatura T_2 . Supongamos que el paso o flujo de calor por unidad de tiempo se representa por I_Q . En la unidad de tiempo, la fuente caliente experimenta una disminución de entropía I_Q/T_1 , el alambre de cobre no modifica su entropía porque, alcanzado el estado estacionario, sus coordenadas termodinámicas no cambian, y la fuente fría aumenta su entropía en I_Q/T_2 . La variación de entropía del universo por unidad de tiempo es $I_Q/T_2 - I_Q/T_1$, que es naturalmente positivo.

Este proceso puede considerarse, sin embargo, fijando la atención en el alambre y no sobre el universo. Como la fuente caliente experimentó una disminución de entropía, podemos decir que cedió entropía al alambre o que *hubo un flujo de entropía hacia el alambre* igual a I_Q/T_1 por unidad de tiempo. Dado que la fuente fría experimentó un aumento de entropía, diremos que la fuente recibió entropía del alambre, o sea, que *hubo un flujo de entropía desde el alambre* igual a I_Q/T_2 por unidad de tiempo. Pero I_Q/T_2 es mayor que I_Q/T_1 y, por consiguiente, este punto de vista conduce a una situación en la cual el *flujo de entropía que sale del alambre excede al flujo que entra*. Si la entropía debe considerarse como una magnitud que puede fluir, es necesario suponer que en el alambre se ha producido o generado entropía a un ritmo suficiente como para compensar la diferencia entre la que sale y la que entra. Si la tasa de producción de entropía en el alambre la expresamos como $dS/d\tau$, tenemos

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{I_Q}{T_2} - \frac{I_Q}{T_1} = I_Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2},$$

y si las temperaturas de las fuentes son $T + \Delta T$ y T , de modo que sólo exista una pequeña diferencia de temperatura a través del alambre,

$$\frac{dS}{d\tau} = I_Q \frac{\Delta T}{T^2} = \frac{I_Q \Delta T}{T}.$$

Dado que I_Q representa un paso de calor, podemos interpretar I_Q/T como un paso de entropía I_S , o sea,

$$I_S = \frac{I_Q}{T}.$$

Por consiguiente, llegamos al resultado de que cuando hay conducción de calor a lo largo de un alambre entre cuyos extremos hay una diferencia de temperatura ΔT , *fluye entropía a través del alambre al ritmo I_S y la tasa de producción en el alambre es*

$$\frac{dS}{d\tau} = I_S \frac{\Delta T}{T}.$$

Supongamos ahora que en el mismo alambre de cobre se mantiene una corriente eléctrica I mediante una diferencia de potencial $\Delta \mathcal{E}$ entre sus extremos, mientras que el alambre está en contacto con una fuente a la temperatura T . En el alambre se disipa por unidad de tiempo una cantidad de energía eléctrica igual a $I \Delta \mathcal{E}$ y fluye calor hacia fuera del alambre al mismo ritmo $I \Delta \mathcal{E}$, ya que el alambre en sí no experimenta cambio de energía. La fuente experimenta un aumento de entropía por unidad de tiempo igual a $I \Delta \mathcal{E}/T$ y no hay cambio de entropía del alambre. Por tanto, la variación de entropía del universo por unidad de tiempo es $I \Delta \mathcal{E}/T$ positiva. Modificando nuestro punto de vista, como antes, y considerando el alambre, podemos decir que no hubo flujo de entropía hacia el mismo, sino que fluyó hacia fuera al ritmo de $I \Delta \mathcal{E}/T$. Para mantener este flujo, suponemos una producción de entropía en el alambre

$$\frac{dS}{d\tau} = I \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}.$$

Si ahora existen simultáneamente en el alambre *ambas* corrientes, eléctrica y de calor, podemos decir que se está produciendo entropía en el alambre en virtud de *ambos* procesos a un ritmo dado por

$$\boxed{\frac{dS}{d\tau} = I_s \frac{\Delta T}{T} + I \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}}. \quad (8-15)$$

Es un hecho interesante de física experimental que, en ausencia de diferencia de potencial, el paso de calor depende sólo de la diferencia de temperatura; pero cuando existe además una diferencia de potencial, el paso de calor (y también la corriente de entropía) depende *a la vez* de las diferencias de potencial y de temperatura. Análogamente, cuando a través del alambre se originan diferencias de potencial y de temperatura, la corriente eléctrica depende *a la vez* de estas diferencias. El flujo de calor (y de entropía) y el flujo eléctrico son *flujos acoplados* irreversibles, que se producen en virtud de una desviación de las condiciones de equilibrio del alambre. Si la desviación no es excesivamente grande, se puede suponer que tanto I_s como I son funciones *lineales* de las diferencias de temperatura y de potencial. Así,

$$I_s = L_{11} \frac{\Delta T}{T} + L_{12} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T} \quad (8-16)$$

$$y \quad I = L_{21} \frac{\Delta T}{T} + L_{22} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T} \quad (8-17)$$

son las famosas *ecuaciones de Onsager*, que expresan la relación lineal entre los flujos (o corrientes) y las *fuerzas generalizadas* $\Delta T/T$ y $\Delta \mathcal{E}/T$. Las L son coeficientes relacionados con la resistencia eléctrica, conductividad térmica y

propiedades termoeléctricas del alambre. Sólo tres de los cuatro coeficientes L son independientes, pues por medio de la mecánica estadística puede demostrarse rigurosamente que si la desviación de las condiciones de equilibrio es pequeña,

$$L_{12} = L_{21}, \quad (8-18)$$

conocida como *relación de reciprocidad de Onsager*.

Mediante este curioso punto de vista, implicando flujo y producción de entropía, y con ayuda de las ecuaciones de Onsager y de la relación de reciprocidad, se deducirán en el Capítulo 14 las ecuaciones del par termoeléctrico.

PROBLEMAS

8.1. La Figura P8.1 representa esquemáticamente un sistema que experimenta un ciclo reversible durante el cual tienen lugar transferencias de calor Q_1, Q_2, \dots , entre él y un conjunto de fuentes a

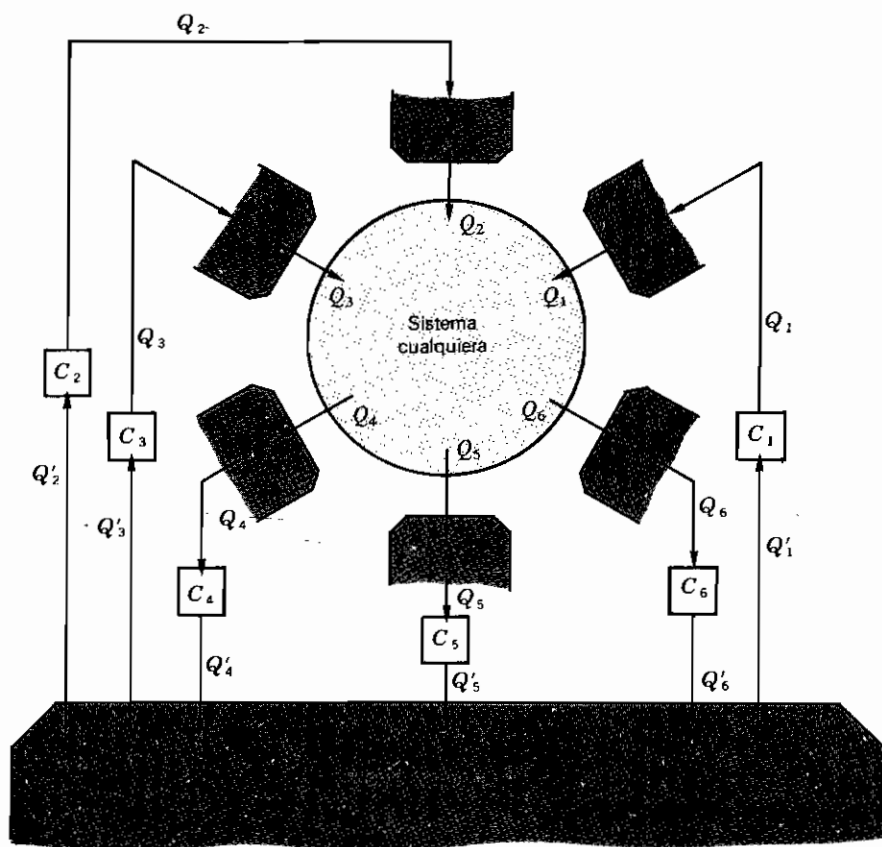


Figura P8.1. Sistema que experimenta un ciclo reversible.

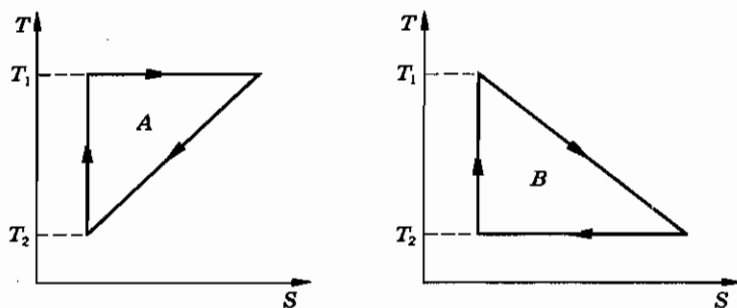


Figura P8.2.

T_1, T_2, \dots , donde cualquier T es la temperatura del sistema en el instante de intercambiar calor con la fuente a T . (Si el ciclo no fuera reversible, la temperatura de una fuente y la del sistema no serían necesariamente la misma.) Algunas Q son positivas y otras negativas. Sean C_1, C_2, \dots dispositivos, cada uno de los cuales funciona, ya sea como motor, ya sea como frigorífico, según un ciclo de Carnot entre una de las fuentes y una fuente común a T' . Supongamos que cada dispositivo está preparado de modo que en uno o más ciclos completos intercambia la misma cantidad de calor con su fuente que éste intercambia con el sistema, de modo que *cada fuente permanece invariable*. Sean Q'_1, Q'_2, \dots las cantidades de calor intercambiadas entre los dispositivos de Carnot y la fuente común. Utilizando el segundo principio de la termodinámica, deducir el teorema de Clausius,

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

8.2. (a) Deducir directamente, a partir de un diagrama TS , la expresión del rendimiento de un motor de Carnot.

(b) Comparar los rendimientos de los ciclos A y B de la Figura P8.2.

8.3. Dibujar diagramas TS aproximados para los siguientes ciclos de un gas ideal: Stirling, Otto y Diesel; rectángulo en un diagrama PV ; triángulo rectángulo en un diagrama PV , siendo la base una isóbara, la altura una isócora y la hipotenusa un adiábata.

8.4. Dado un sistema cuyas coordenadas son la temperatura T , cualquier número de fuerzas generalizadas Y, Y', \dots , y sus correspondientes desplazamientos generalizados X, X', \dots

(a) Demostrar que

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{X, X', \dots}$$

(b) ¿Cuál es la expresión de $1/T$ para un fluido?

(c) ¿Y para un gas paramagnético?

8.5. Para un gas ideal, con capacidades caloríficas constantes, demostrar que:

(a) La entropía viene dada por

$$S = C_V \ln P + C_P \ln V + \text{const.}$$

(b) La compresibilidad adiabática es

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\gamma P}.$$

(c) Si un gas que cumple la ley de Curie es a la vez ideal y paramagnético, demostrar que la entropía viene dada por

$$S = C_{V,M} \ln T + nR \ln V - \frac{M^2}{2C_C} + \text{const.},$$

siendo $C_{V,M}$ la capacidad calorífica que se supone constante, a volumen e imanación constantes, y C_C la constante de Curie.

- 8.6. Se hace circular por una resistencia de 25Ω una corriente eléctrica de 10 A, durante 1 s, manteniendo constante su temperatura de 27°C .

(a) ¿Cuál es la variación de entropía de la resistencia?

(b) ¿Cuál es la variación de entropía del universo?

Se mantiene la misma corriente en idéntica resistencia, pero ahora térmicamente aislada, siendo su temperatura inicial de 27°C . Si la resistencia tiene una masa de 0.01 kg y $c_p = 0.84 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$:

(c) ¿Cuál es la variación de entropía en la resistencia?

(d) ¿Cuál es la variación de entropía del universo?

- 8.7. (a) Un kilogramo de agua a 273 K se pone en contacto con una fuente de calor a 373 K. Cuando el agua ha alcanzado la temperatura de 373 K, ¿cuál ha sido la variación de entropía del agua? ¿Y la de la fuente de calor? ¿Y la del universo?

(b) Si el agua se hubiese calentado desde 273 K poniéndose primero en contacto con una fuente a 323 K y luego con otra a 373 K, ¿cuál hubiera sido el cambio de entropía del universo?

(c) Explicar cómo se podría calentar agua desde 273 a 373 K sin producir apenas cambio de entropía del universo.

- 8.8. Un cuerpo de capacidad calorífica C_p constante, y a temperatura T_i , se pone en contacto con una fuente a una temperatura T_f superior. Mientras el cuerpo alcanza el equilibrio con la fuente la presión se mantiene constante. Demostrar que el cambio de entropía del universo es

$$C_p [x - \ln(1+x)],$$

siendo $x = -(T_f - T_i)/T_f$. Probar que este cambio de entropía es positivo.

- 8.9. De acuerdo con la ley de Debye, la capacidad calorífica molar del diamante a volumen constante varía con la temperatura según la fórmula:

$$c_v = 3R \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3.$$

¿Cuál es el cambio de entropía, en unidades de R , de un diamante de masa igual a 1.2 g cuando se calienta a volumen constante desde 10 a 350 K? El peso atómico del carbón es 12 y Θ es 2230 K.

- 8.10. Calcular el cambio de entropía del universo resultado de cada uno de los siguientes procesos:

(a) Un bloque de cobre de 400 g de masa y capacidad calorífica total a presión constante de 150 J/K a 100°C se coloca en un lago a 10°C .

(b) El mismo bloque, a 10°C , se deja caer al lago desde una altura de 100 m.

(c) Se unen dos de esos bloques de cobre a 100 y 0°C .

8.11. ¿Cuál es el cambio de entropía del universo a consecuencia de cada uno de los siguientes procesos?

(a) Se conecta un condensador de $1 \mu\text{F}$ a una batería reversible de 100 V a 0°C .

(b) El mismo condensador, una vez cargado a 100 V, se descarga a través de una resistencia mantenida a 0°C .

8.12. Treinta y seis gramos de agua a temperatura de 20°C se convierten en vapor a 250°C a presión atmosférica constante. Admitiendo que la capacidad calorífica por gramo de agua

líquida es prácticamente constante e igual a $4.2 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ y que el calor de vaporización a 100°C es 2260 J/g , calcular la variación de entropía del sistema utilizando la Tabla 5.2.

- **8.13.** Diez gramos de agua a 20°C se convierten en hielo a -10°C a presión atmosférica constante. Suponiendo que la capacidad calorífica por gramo de agua líquida es prácticamente constante e igual a $4.2 \text{ J/g} \cdot \text{K}$, que la del hielo es la mitad de este valor y tomando el valor 335 J/g como calor de fusión del hielo a 0°C , calcular el cambio total de entropía del sistema.
- **8.14.** Un cilindro aislado térmicamente, cerrado por ambos extremos, está provisto de un pistón sin rozamiento y conductor del calor, que lo divide en dos partes. Inicialmente el pistón está sujeto en el centro con 10^{-3} m^3 de aire a 300 K y $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ a un lado y 10^{-3} m^3 de aire a 300 K y $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ en el otro. Se suelta el pistón, alcanzando el equilibrio de presión y temperatura en una nueva posición. Calcular la presión y la temperatura finales y el aumento total de entropía. ¿Qué proceso irreversible ha tenido lugar?
- **8.15.** Un cilindro cerrado por ambos extremos, con paredes adiabáticas, está dividido en dos partes por un pistón *adiabático* móvil sin fricción. Inicialmente, presión, volumen y temperatura son las mismas a ambos lados del pistón (P_0, V_0, T_0). El gas es ideal, siendo C_V independiente de T y $\gamma = 1.5$. Por medio de una bobina de calefacción situada en el lado izquierdo, se suministra lentamente calor al gas de dicho lado hasta que la presión alcanza un valor igual a $27 P_0/8$. En función de nR_0, V_0 y T_0 , hallar:
 - (a) El volumen final del lado derecho.
 - (b) La temperatura final del lado derecho.
 - (c) La temperatura final del lado izquierdo.
 - (d) Calor suministrado al gas de la izquierda (sin tener en cuenta la bobina).
 - (e) Trabajo realizado sobre el gas de la derecha.
 - (f) Cambio de entropía del gas de la derecha.
 - (g) Cambio de entropía del gas de la izquierda.
 - (h) Cambio de entropía del universo.

- **8.16.** De acuerdo con la Ecuación (8-5), la entropía de n moles de gas ideal de capacidad calorífica C_V constante, a temperatura T y volumen V , es igual a

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0.$$

Imaginemos una caja dividida por un tabique en dos compartimentos iguales de volumen V , conteniendo cada uno 1 mol del mismo gas a las mismas presión y temperatura.

- (a) Calcular la entropía de las dos porciones de gas separadas por el tabique.
- (b) Calcular la entropía del sistema cuando se ha eliminado el tabique.
- (c) ¿Qué proceso ha tenido lugar? Si existe proceso, ¿es reversible o irreversible?
- (d) ¿Ha tenido lugar alguna variación de entropía? Si no hay variación, ¿por qué?
- **8.17.** Una masa m de agua a T_1 se mezcla, isobárica y adiabáticamente, con otra masa igual de agua a T_2 . Demostrar que la variación de entropía del universo es

$$2mc_p \ln \frac{(T_1 + T_2)/2}{\sqrt{T_1 T_2}},$$

y comprobar que es positiva trazando un semicírculo de diámetro $T_1 + T_2$.

8.18. Según la Ecuación (8-9), el cambio de entropía de un sólido que experimenta un proceso isobárico a presión P desde un estado tipo ($T=0, S=0$) a otro estado sólido (T, S) es igual a

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_P}{T} dT.$$

¿Es posible sacar conclusiones concernientes al comportamiento de C_P para un sólido cuando la temperatura tiende al cero absoluto? Probar estas posibilidades:

- (a) C_P permanece constante.
- (b) C_P varía inversamente a T , inversamente a T^2 , etc.
- (c) C_P varía directamente con T , directamente con T^2 , etc.

Si S no tiende a infinito al tender T a cero, ¿qué conclusión se puede sacar respecto del comportamiento de C_p a bajas temperaturas?

8.19. Utilizando el principio de la entropía, dado por la Ecuación (8-12), demostrar:

- (a) El enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio.
(b) El enunciado de Clausius del segundo principio.

8.20. Un cuerpo de masa finita está inicialmente a una temperatura T_1 , mayor que la de una fuente de calor a T_2 . Supongamos que un motor funciona según un ciclo entre el cuerpo y la fuente hasta que la temperatura del cuerpo pasa de T_1 a T_2 , extrayendo así un calor Q del cuerpo. Si el motor realiza un trabajo W , se cede el calor $Q - W$ a la fuente a T_2 . Aplicando el principio de la entropía, demostrar que el trabajo máximo disponible del motor es

$$W(\text{máx}) = Q - T_2(S_1 - S_2),$$

siendo $S_1 - S_2$ la disminución de entropía del cuerpo.

8.21. Dos cuerpos idénticos de capacidad calorífica constante, a las temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente, se utilizan como fuentes para un motor térmico. Si los cuerpos permanecen a presión constante y no experimentan cambios de fase, demostrar que la cantidad de trabajo que se puede realizar es

$$W = C_p(T_1 + T_2 - 2T_f),$$

siendo T_f la temperatura final alcanzada por ambos cuerpos. Demostrar que cuando W es máximo.

$$T_f = \sqrt{T_1 T_2}.$$

8.22. Dos cuerpos idénticos de capacidad calorífica constante se encuentran a la misma temperatura inicial T_i . Un frigorífico funciona entre ambos hasta que uno de ellos se enfría a la temperatura T_2 . Si los cuerpos permanecen a presión constante y no experimentan cambio de fase, demostrar que el trabajo mínimo necesario para el funcionamiento del dispositivo es

$$W(\text{mín}) = C_p \left(\frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i \right).$$

- 8.23.** En la Figura P8.3 se indica un ciclo de gas ideal, propuesto por A. S. Arrott, de British Columbia, Canadá. En un diagrama PV se muestran dos isotermas cortadas por una adiabática, todo referido a 1 mol de un gas ideal monoatómico. El gas, inicialmente en el punto A de intersección superior, se expande isotérmicamente a 600 K hasta el estado B . Entonces se pone en contacto con una fuente fría a 300 K, enfriándose a volumen constante hasta C . Luego se sigue expandiendo, desde C al punto D de intersección inferior. El ciclo se cierra por compresión adiabática de D a A . La isócora BC se elige de forma que el trabajo neto del ciclo sea nulo.

- (a) Calcular W_{DA} .
(b) Calcular Q_{BC} .
(c) Calcular la variación neta de entropía del gas (no de las fuentes) y obtener la relación

$$\frac{Q_{AB}}{600 \text{ K}} + \frac{Q_{CD}}{300 \text{ K}} = 8.64 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}.$$

- (d) Calcular W_{AB} .
(e) Calcular W_{CD} .
(f) Calcular la variación neta de entropía de las fuentes.
(g) Dibujar el diagrama TS .

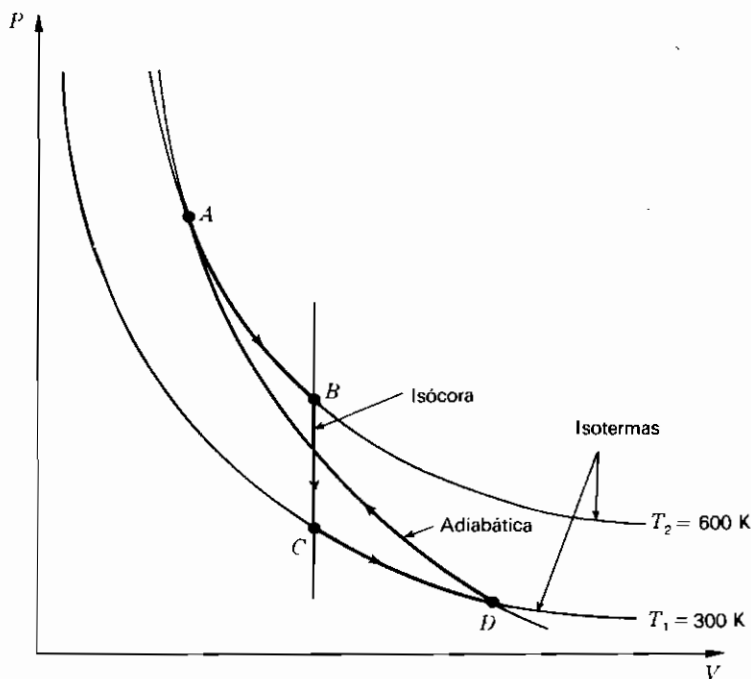


Figura P8.3. Ciclo de Arrott para un mol de gas ideal monoatómico.

8.24. Si en un alambre se mantienen simultáneamente en flujo de calor y una corriente eléctrica por medio de una diferencia de temperatura ΔT y de una diferencia de potencial $\Delta \mathcal{E}$ respectivamente, demostrar que

$$(a) \quad \left(\frac{\partial I_s}{\partial \Delta \mathcal{E}} \right)_{\Delta T} = \left(\frac{\partial I}{\partial \Delta T} \right)_{\Delta \mathcal{E}}$$

(b) $L_{11} = KA/\Delta x$, siendo K la conductividad térmica y A y Δx la sección y la longitud, respectivamente, del alambre.

(c) $L_{22} = T/R'$, siendo R' la resistencia eléctrica del alambre.

8.25. Demostrar que, en el caso de flujos acoplados irreversibles de calor y electricidad,

$$(a) \quad T^2 \frac{dS}{d\tau} = L_{11}(\Delta T)^2 + (L_{12} + L_{21}) \Delta T \Delta \mathcal{E} + L_{22}(\Delta \mathcal{E})^2.$$

$$(b) \quad \frac{\partial}{\partial \Delta \mathcal{E}} \left(T \frac{dS}{d\tau} \right)_{\Delta T} = 2I \quad \text{y} \quad \frac{\partial}{\partial \Delta T} \left(T \frac{dS}{d\tau} \right)_{\Delta \mathcal{E}} = 2I_s.$$

(c) Demostrar que, fijando ΔT , el estado de equilibrio alcanzado cuando $I=0$ implica una tasa mínima de producción de entropía.

(d) Demostrar que, fijando $\Delta \mathcal{E}$, el estado de equilibrio alcanzado cuando $I_s=0$ implica una tasa mínima de producción de entropía.

8.26. Las temperaturas de tres cuerpos finitos idénticos de capacidad calorífica constante son 300, 300 y 100 K, respectivamente. Si desde el exterior no se suministra calor ni trabajo, ¿cuál es la mayor temperatura que puede alcanzar cualquiera de ellos mediante el funcionamiento de motores térmicos o frigoríficos?

SUSTANCIAS PURAS

9.1. ENTALPIA

Se han establecido los principios de la termodinámica y se han desarrollado sus consecuencias de un modo lo bastante general como para poder ser aplicados a sistemas de cualquier número de coordenadas. Cuando existen tres o más coordenadas independientes, se habla de superficies isotérmicas y de superficies isoentrópicas (adiabáticas reversibles). Si, como sucede a menudo, existen sólo dos coordenadas independientes, dichas superficies se reducen a simples curvas planas. El sistema más importante de dos coordenadas independientes es el sistema hidrostático, constituido por una sola sustancia pura de masa constante. Una vez desarrolladas las ecuaciones termodinámicas para este sistema, veremos lo sencillo que resulta escribir ecuaciones similares para otro cualquier sistema de dos coordenadas.

Al estudiar algunas de las propiedades de los gases en el Capítulo 4, aparecía varias veces la suma de U y PV (véanse los Probs. 4.8, 4.9 y 4.11). Por esto resulta muy útil definir una nueva función H , denominada *entalpía*, mediante la relación

$$H = U + PV. \quad (9-1)$$

Para estudiar las propiedades de esta función, consideremos el cambio de entalpía que tiene lugar cuando un sistema experimenta un proceso infi-

nitesimal desde un estado inicial de equilibrio a otro estado final también de equilibrio. Se tiene

$$dH = dU + P dV + V dP;$$

pero $dQ = dU + P dV.$

Por tanto, $dH = dQ + V dP.$ (9-2)

Dividiendo ambos miembros por dT , obtenemos

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dQ}{dT} + V \frac{dP}{dT},$$

y, a P constante,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_P. \quad (9-3)$$

Dado que $dH = dQ + V dP,$

el cambio de entalpia durante un proceso isobárico es igual al calor transferido. El denominado *calor latente* medido durante una transición de fase a presión constante (por ejemplo, fusión, ebullición, sublimación) es sencillamente la variación de entalpia. Es decir,

$$\left. \begin{aligned} H_f - H_i &= Q, \\ H_f - H_i &= \int_i^f C_P dT. \end{aligned} \right\} \text{ (isobárico)} \quad (9-4)$$

Dado que los procesos isobáricos son mucho más importantes en ingeniería y en química que los procesos isócoros, la entalpia se utiliza mucho en estas ramas de la ciencia.

Si una sustancia pura experimenta un proceso infinitesimal reversible, la Ecuación (9-2) puede escribirse

$$dH = T dS + V dP,$$

demostrando que $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$ y $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V.$ (9-5)

Las relaciones dadas en las Ecuaciones (9-5) sugieren que las propiedades de una sustancia pura podrían mostrarse ventajosamente en un diagrama en el cual H se representaría en función de S y P . Este gráfico tridimensional sería una superficie, y T y V quedarían indicadas en cualquier punto por las dos pendientes que determinan el plano tangente a la superficie en dicho punto.

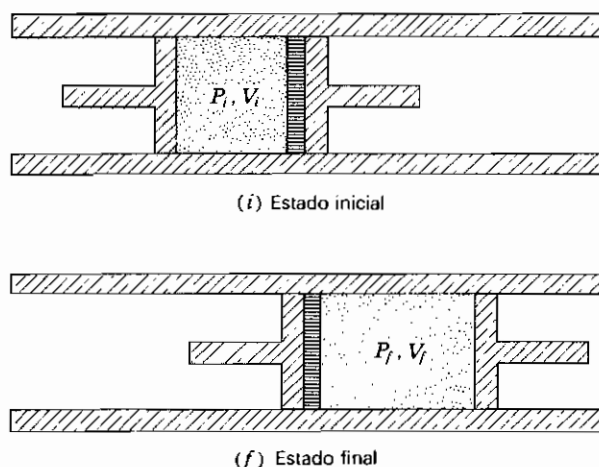


Figura 9.1. Proceso de estrangulación.

Una de las propiedades más interesantes de la función entalpía está relacionada con el *proceso de estrangulación*. Imaginemos un cilindro aislado térmicamente y equipado con dos pistones no conductores, situados a ambos lados de un tabique poroso, como se indica en la Figura 9.1*i*. El tabique, rayado con líneas horizontales, es un tapón poroso, un paso estrecho o una serie de pequeños orificios. Entre el pistón de la izquierda y el tabique hay un gas a la presión P_i , ocupando un volumen V_i ; y como el pistón del lado derecho está aplicado al tabique, impidiendo el paso de gas, el estado inicial del gas es un estado de equilibrio. Imaginemos ahora que ambos pistones se mueven simultáneamente, de modo que a la izquierda del tabique se mantenga una *presión constante* P_i y una *presión constante inferior* P_f a la derecha. Cuando ha pasado todo el gas a través del tabique poroso, el estado final de equilibrio del sistema viene representado en la Figura 9.1*f*. Tal proceso es un proceso de estrangulación.

Evidentemente, un proceso de estrangulación es irreversible, puesto que el gas en el recorrido desde su estado inicial hasta su estado final, ambos de equilibrio, pasa por estados de desequilibrio. Tales estados de desequilibrio no pueden describirse mediante coordenadas termodinámicas, pero es posible sacar una interesante conclusión acerca de los estados de equilibrio inicial y final. Por aplicación del primer principio al proceso de estrangulación

$$Q = U_f - U_i - W,$$

tenemos

$$Q = 0,$$

y

$$W = - \int_0^{V_f} P_f dV - \int_{V_i}^0 P_i dV.$$

Puesto que ambas presiones permanecen constantes,

$$W = -(P_f V_f - P_i V_i).$$

El valor negativo de esta expresión se conoce en ingeniería como *trabajo de flujo*, ya que representa el trabajo necesario para mantener el paso de gas. En consecuencia,

$$0 = U_f - U_i + P_f V_f - P_i V_i,$$

o sea,
$$U_i + P_i V_i = U_f + P_f V_f.$$

Y, finalmente,

$$H_i = H_f \quad (\text{proceso de estrangulación}) \quad (9-6)$$

En un proceso de estrangulación, por tanto, las entalpías inicial y final son iguales. No es correcto decir que la entalpía permanece constante, ya que no puede hablarse de entalpía de un sistema que está pasando por estados de no equilibrio. Al representar en un diagrama un proceso de estrangulación, los estados de equilibrio inicial y final pueden indicarse mediante puntos. Sin embargo, los estados intermedios no pueden representarse.

Mediante una bomba que mantenga una presión elevada constante en un lado del estrechamiento o tabique poroso y una presión inferior constante en el otro lado, como indica la Figura 9.2, se puede conseguir un proceso continuo de estrangulación. Para cada mol del fluido que experimenta el proceso de estrangulación podemos escribir

$$h_i = h_f,$$

donde las letras minúsculas indican *entalpía molar*.

El lector debe comprender con claridad las propiedades de la función entalpía, pues se utilizarán con frecuencia en el resto de la obra. La comparación entre energía interna y entalpía que se incluye en la Tabla 9.1 ayudará a recordar tales propiedades.

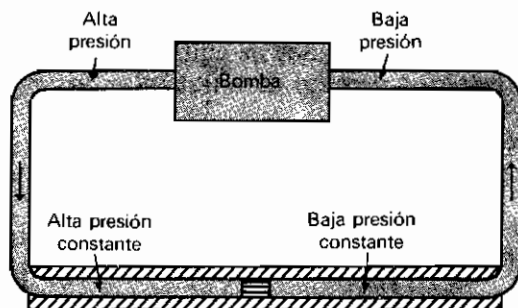


Figura 9.2. Aparato para realizar un proceso continuo de estrangulación.

Tabla 9.1. Comparación de U y H

Energía interna U	Entalpía H
<p>En general</p> $dU = \delta Q - P dV$ $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$	<p>En general</p> $dH = \delta Q + V dP$ $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$
<p>Proceso isocórico</p> $U_f - U_i = Q$ $U_f - U_i = \int_i^f C_V dT$	<p>Proceso isobárico</p> $H_f - H_i = Q$ $H_f - H_i = \int_i^f C_P dT$
<p>Proceso adiabático</p> $U_f - U_i = - \int_i^f P dV$	<p>Proceso adiabático</p> $H_f - H_i = \int_i^f V dP$
<p>Expansión libre</p> $U_i = U_f$	<p>Proceso de estrangulación</p> $H_i = H_f$
<p>Para un gas ideal</p> $U = \int C_V dT + \text{const.}$	<p>Para un gas ideal</p> $H = \int C_P dT + \text{const.}$
<p>Proceso reversible</p> $dU = T dS - P dV$ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	<p>Proceso reversible</p> $dH = T dS + V dP$ $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$

9.2. FUNCIONES DE HELMHOLTZ Y DE GIBBS

La *función de Helmholtz* (llamada a veces *energía libre de Helmholtz*) se define como

$$F = U - TS. \quad (9-7)$$

Para un proceso reversible infinitesimal,

$$dF = dU - T dS - S dT,$$

$$T dS = dU + P dV.$$

Por tanto,
$$dF = -S dT - P dV. \quad (9-8)$$

De esto se deduce: (1) para un *proceso isotérmico reversible*,

$$dF = -P dV,$$

o
$$F_f - F_i = - \int_i^f P dV. \quad (9-9)$$

Por consiguiente, la variación de la función de Helmholtz durante un proceso isotérmico reversible es igual al trabajo realizado *sobre* el sistema. (2) Para un *proceso isotérmico e isócoro reversible*,

$$dF = 0,$$

y
$$F = \text{const.} \quad (9-10)$$

Estas propiedades son de interés en química y resultan útiles al estudiar reacciones químicas que tienen lugar a temperatura y volumen constantes. Sin embargo, donde radica la mayor importancia de la función de Helmholtz es en mecánica estadística, donde está íntimamente asociada a la función de partición Z definida por la ecuación

$$Z = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT},$$

siendo ε_i y g_i , respectivamente, los valores de la energía y las degeneraciones de los diversos niveles de energía de un sistema de partículas.

Dado que

$$dF = -S dT - P dV,$$

la entropía y la presión se pueden calcular hallando las derivadas parciales:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{y} \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

La *función de Gibbs* (denominada también *energía libre de Gibbs*) se define como

$$\boxed{G = H - TS.} \quad (9-11)$$

Para un proceso reversible infinitesimal,

$$dG = dH - T ds - S dT.$$

Recordemos, sin embargo, que

$$dH = T dS + V dP;$$

luego

$$dG = -S dT + V dP. \quad (9-12)$$

En el caso de un *proceso isotérmico e isobárico reversible*,

$$dG = 0,$$

y

$$G = \text{const.}$$

Este resultado es particularmente importante en relación con procesos que implican un cambio de fase. La sublimación, fusión y vaporización tienen lugar isotérmica e isobáricamente y puede suponerse que transcurren reversiblemente. Por tanto, durante tales procesos la función de Gibbs del sistema permanece constante. Si designamos las funciones de Gibbs molares de un sólido, un líquido y un vapor saturados por g' , g'' y g''' , respectivamente, la ecuación de la curva de fusión es

$$g' = g'',$$

la ecuación de la curva de vaporización es

$$g'' = g''',$$

y la ecuación de la curva de sublimación es

$$g' = g'''.$$

En el punto triple se cumplen simultáneamente dos ecuaciones, es decir,

$$g' = g'' = g'''.$$

Todas las g pueden considerarse como funciones de P y T únicamente, y, por consiguiente, las dos ecuaciones anteriores sólo sirven para determinar T y P del punto triple.

La función de Gibbs es de capital importancia en química, ya que puede suponerse que las reacciones químicas tienen lugar a P y T constantes. También es de cierto uso en ingeniería.

9.3. DOS TEOREMAS MATEMATICOS

Teorema 1. Si existe una relación entre x , y y z , podemos suponer z expresada en función de x e y ; de donde

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy.$$

Si hacemos

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad \text{y} \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x,$$

entonces

$$dz = M dx + N dy,$$

siendo z , M y N funciones de x e y . Hallando las derivadas parciales de M respecto a y y de N respecto a x , obtenemos

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}.$$

Puesto que las dos derivadas segundas de los miembros de la derecha son iguales, se deduce que

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y} \quad (9-13)$$

Esto se conoce como *condición de diferencial exacta*.

Teorema 2. Si una magnitud f es función de x , y y z y existe una relación entre x , y y z , puede considerarse f como función de *dos cualesquiera* de las x , y y z . Análogamente, cualquiera de las x , y y z puede considerarse como función de f y de otra de las x , y y z . Así, suponiendo que x es función de f e y ,

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f} \right)_y df + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f dy.$$

Considerando y como función de f y z ,

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial f} \right)_z df + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_f dz.$$

Sustituyendo esta expresión de dy en la ecuación anterior, tenemos

$$dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial f} \right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial f} \right)_z \right] df + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_f \right] dz.$$

Pero

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f} \right)_z df + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_f dz.$$

Igualando los coeficientes de dz de las dos últimas ecuaciones, se tiene

$$\boxed{\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_f &= \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_f, \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_f \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_f &= 1. \end{aligned}} \quad (9-14)$$

9.4. RELACIONES DE MAXWELL

Hemos visto que las propiedades de una sustancia pura quedan convenientemente representadas en términos de estas cuatro funciones:

Energía interna, U .

Entalpía, $H = U + PV$.

Función de Helmholtz, $F = U - TS$.

Función de Gibbs, $G = H - TS$.

Cualquiera de ellas puede considerarse como función de cualquier par de las variables P , V y T . Supongamos, por ejemplo, que U y S se expresan en función de V y T , tenemos

$$U = \text{función de } (V, T)$$

y
$$S = \text{función de } (V, T).$$

En la segunda ecuación podemos suponer que se ha despejado T en función de S y V ; substituyendo este valor de T en la primera ecuación, tendríamos

$$U = \text{función de } (S, V).$$

En consecuencia, podemos decir que una cualquiera de las ocho magnitudes, P , V , T , S , U , H , F y G , puede expresarse en función de *dos cualesquiera de las otras*.

Imaginemos ahora un sistema hidrostático que experimenta un proceso reversible infinitesimal desde un estado de equilibrio a otro:

1. El cambio de energía interna es

$$\begin{aligned} dU &= dQ - P dV \\ &= T dS - P dV, \end{aligned}$$

donde U , T y P se suponen funciones de S y V .

2. La variación de entalpía es

$$\begin{aligned} dH &= dU + P dV + V dP \\ &= T dS + V dP, \end{aligned}$$

suponiendo H , T y V funciones de S y P .

3. El cambio de la función de Helmholtz resulta

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT \\ &= -S dT - P dV, \end{aligned}$$

siendo F , S y P funciones de T y V .

4. El cambio de la función de Gibbs es

$$\begin{aligned}dG &= dH - T dS - S dT \\ &= -S dT + V dP,\end{aligned}$$

siendo G , S y V funciones de P y T .

Dado que U , H , F y G son funciones reales, sus diferenciales son diferenciales exactas del tipo

$$dz = M dx + N dy,$$

siendo z , M y N funciones de x e y . Además,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y.$$

Aplicando este resultado a las cuatro diferenciales exactas, dU , dH , dF y dG , obtenemos:

1. $dU = T dS - P dV$; de donde $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$.
2. $dH = T dS + V dP$; de donde $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$.
3. $dF = -S dT - P dV$; de donde $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.
4. $dG = -S dT + V dP$; de donde $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

(9-15)

Las cuatro ecuaciones de la derecha se llaman *relaciones de Maxwell*. No se refieren a un proceso, sino que expresan relaciones que se cumplen en cualquier estado de equilibrio de un sistema hidrostático.

Las relaciones de Maxwell son muy útiles, por cuanto suministran relaciones entre magnitudes medibles y aquellas que no pueden medirse o lo son con mucha dificultad. Por ejemplo, la cuarta relación de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

puede combinarse con la interpretación estadística de la entropía con el fin de proporcionar información referente al coeficiente de dilatación cúbica β de una sustancia pura. Si una sustancia se comprime isotérmicamente y no tienen lugar reagrupaciones moleculares (tales como asociación o disociación), las moléculas simplemente ocupan un volumen menor y se hallan, por

tanto, en un estado más ordenado. En el lenguaje de la teoría de la información, diremos que nuestro conocimiento acerca de estas moléculas ha aumentado. Por consiguiente, la entropía ha disminuido y la derivada $(\partial S/\partial P)_T$ es negativa. Se deduce de ello que $(\partial V/\partial T)_P$ es positiva y que la sustancia debe tener un coeficiente de dilatación positivo.

9.5. LAS ECUACIONES $T dS$

La entropía de una sustancia pura puede considerarse función de T y V ; por consiguiente,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV,$$

$$y \quad T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

Puesto que para un proceso reversible $T dS = dQ$, se deduce que

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V.$$

Y, según la tercera relación de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V;$$

por tanto,

$$T dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV. \quad (9-16)$$

A la Ecuación (9-16) la llamaremos *primera ecuación $T dS$* . Resulta útil en diversos aspectos. Por ejemplo, 1 mol de un gas de van der Waals experimenta una expansión isotérmica reversible desde un volumen v_i hasta un volumen v_f . ¿Cuánto calor se ha transferido?

Para 1 mol,

$$T ds = c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dv.$$

Utilizando la ecuación de estado de van der Waals,

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

$$y \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b};$$

por tanto, $T ds = c_v dT + RT \frac{dv}{v-b}.$

Dado que T es constante, $c_v dT=0$; y como el proceso es reversible, $q = \int T ds$. Por consiguiente,

$$q = RT \int_{v_i}^{v_f} \frac{dv}{v-b},$$

y finalmente

$$q = RT \ln \frac{v_f - b}{v_i - b}.$$

Si la entropía de una sustancia pura se considera función de T y P , entonces

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP,$$

$$y \quad T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP.$$

Pero $T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P.$

Y, según la cuarta relación de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P;$$

por consiguiente,

$$T dS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP. \quad (9-17)$$

Esta es la *segunda ecuación T dS*. En los problemas, al finalizar el capítulo, encontraremos una tercera. A continuación se dan dos importantes aplicaciones de la segunda ecuación $T dS$.

1. *Cambio de presión isotérmico reversible*. Si T es constante,

$$T dS = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP,$$

y

$$Q = -T \int \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP.$$

Recordando la definición del coeficiente de dilatación

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

obtenemos

$$Q = -T \int V \beta dP,$$

que puede integrarse si se conoce cómo dependen V y β de la presión. En el caso de un sólido o un líquido, ni V ni β son muy sensibles a las variaciones de presión. Así, por ejemplo, en el caso del mercurio, Bridgman encontró que al aumentar la presión de cero a 1000 atm (1.013×10^8 Pa) a 0°C , el volumen de 1 mol de mercurio variaba de 14.72 a 14.67 cm, es decir, sólo un cambio del 0.33 por 100; y el coeficiente de dilatación variaba de $181 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a $174 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, es decir, un 4 por 100. El volumen y el coeficiente de dilatación de la mayoría de sólidos y líquidos se comportan análogamente; en consecuencia, V y β pueden escribirse fuera de la integral y sustituirse por valores medios \bar{V} y $\bar{\beta}$. (Un trazo sobre una magnitud indica valor medio.) Tenemos entonces

$$Q = -TV\bar{\beta} \int_{P_i}^{P_f} dP,$$

o sea,

$$Q = -TV\bar{\beta}(P_f - P_i).$$

De este resultado se deduce que cuando se aumenta isotérmicamente la presión se *desprenderá* calor si $\bar{\beta}$ es positivo, pero para una sustancia con coeficiente de dilatación negativo (tal como el agua entre 0 y 4°C), con aumento isotérmico de presión, se produce una absorción de calor.

Si se aumenta de forma isotérmica y reversible la presión de 15 cm^3 de mercurio a 0°C desde cero hasta 1000 atm, el calor transferido será

$$Q = -TV\bar{\beta}(P_f - P_i),$$

siendo $T = 273 \text{ K}$, $\bar{V} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$, $\bar{\beta} = 178 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $P_i = 0$ y $P_f = 1.013 \times 10^8 \text{ Pa}$. Por tanto,

$$\begin{aligned} Q &= -273 \text{ K} \times 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \times 178 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \times 1.013 \times 10^8 \text{ Pa} \\ &= -73.8 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \\ &= -73.8 \text{ J}. \end{aligned}$$

Es interesante comparar el calor liberado con el trabajo realizado durante la compresión.

$$W = - \int P dV;$$

y a temperatura constante,

$$W = - \int \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T P dP.$$

Recordando que la compresibilidad isoterma es $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$, obtenemos

$$W = \int_{P_i}^{P_f} V \kappa P dP.$$

El coeficiente de compresibilidad isoterma es también bastante insensible a los cambios de presión. Bridgman demostró que el coeficiente de compresibilidad del mercurio a 0°C variaba de 3.91×10^{-6} a 3.83×10^{-6} atm (un 2 por 100) cuando la presión se aumentaba de cero a 1000 atm. Podemos sustituir nuevamente V y κ por sus valores medios y obtener

$$W = \frac{\bar{V}\bar{\kappa}}{2} (P_f^2 - P_i^2);$$

y tomando $\bar{\kappa} = 3.88 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ ($3.83 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$) para el mercurio, obtenemos

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} (1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \times 3.83 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} \times 1.027 \times 10^{16} \text{ Pa}^2) \\ &= 2.95 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \\ &= 2.95 \text{ J.} \end{aligned}$$

Por consiguiente, se ve que cuando la presión sobre 15 cm³ de mercurio a 0°C se aumenta desde cero hasta 1000 atm, se liberan 73.8 J de calor, pero sólo se realiza un trabajo de 2.95 J! El exceso de calor procede, naturalmente, de la reserva de energía interna, cuya variación ha sido

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q + W \\ &= -73.8 + 3.0 = -70.8 \text{ J.} \end{aligned}$$

Se obtiene un resultado parecido en el caso de cualquier sustancia con un coeficiente de dilatación positivo. Para una sustancia con un coeficiente de dilatación negativo, el resultado es una absorción de calor y la energía interna aumenta.

2. *Cambio de presión adiabático reversible.* Dado que la entropía permanece constante,

$$T dS = 0 = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP,$$

o sea,

$$dT = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = \frac{TV\beta}{C_p} dP.$$

En el caso de un sólido o de un líquido, un aumento de presión hasta 1000 atmósferas produce sólo un pequeño cambio de temperatura. Asimismo, la experiencia demuestra que C_p apenas cambia, incluso para un aumento de presión hasta 10 000 atm. Por consiguiente, la ecuación anterior aplicada a un sólido o a un líquido puede escribirse

$$\Delta T = \frac{TV\beta}{C_p} (P_f - P_i).$$

De lo anterior se deduce claramente que un aumento adiabático de presión producirá un aumento de la temperatura en cualquier sustancia con coeficiente de dilatación positivo y una disminución en las de coeficiente negativo.

Si la presión sobre 15 cm³ de mercurio ($C_p = 28.6$ J/K) a 0°C aumenta isoentrópicamente desde cero hasta 1000 atm, la variación de temperatura será

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{273 \text{ K} \times 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \times 178 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \times 1.013 \times 10^8 \text{ Pa}}{28.6 \text{ J/K}} \\ &= 2.58 \text{ K}. \end{aligned}$$

9.6. ECUACIONES DE LA ENERGIA

Si una sustancia pura experimenta un proceso reversible infinitesimal entre dos estados de equilibrio, el cambio de energía interna es

$$dU = T dS - P dV.$$

Dividiendo por dV , obtenemos

$$\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - P,$$

siendo U , S y P funciones de T y V . Si se mantiene constante T , las derivadas pasan a ser derivadas parciales y

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P.$$

Utilizando la tercera ecuación de Maxwell, $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$, obtenemos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (9-18)$$

A esta ecuación la llamaremos *primera ecuación de la energía*. A continuación se manifiesta su utilidad con dos ejemplos.

1. Gas ideal

$$P = \frac{nRT}{V},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V},$$

y
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{nR}{V} - P = 0.$$

Por consiguiente, U no depende de V , sino que es solamente función de T .

2. Gas de van der Waals (1 mol)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{v-b},$$

y
$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2}.$$

Consecuentemente,
$$du = c_V dT + \frac{a}{v^2} dv$$

y
$$u = \int c_V dT - \frac{a}{v} + \text{const.}$$

Se deduce, por tanto, que la energía interna de un gas de van der Waals aumenta con el volumen cuando la temperatura permanece constante.

La segunda ecuación de la energía demuestra como depende la energía interna de la presión. Como es usual, partamos de la ecuación

$$dU = T dS - P dV,$$

Dividiendo por dP , se tiene

$$\frac{dU}{dP} = T \frac{dS}{dP} - P \frac{dV}{dP},$$

siendo U , S y V funciones de T y P . Si se mantiene constante T , las derivadas pasan a ser derivadas parciales, y

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Utilizando la cuarta relación de Maxwell, $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$, obtenemos

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,} \quad (9-19)$$

que es la *segunda ecuación de la energía*.

9.7. ECUACIONES DE LAS CAPACIDADES CALORIFICAS

Igualando las dos ecuaciones $T dS$, primera y segunda,

$$C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV;$$

despejando dT

$$dT = \frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_P - C_V} dV + \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P - C_V} dP.$$

Pero

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP.$$

Por tanto,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_P - C_V},$$

y

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P - C_V}.$$

Las dos ecuaciones anteriores conducen al resultado

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

En la Sección 2.7 se demostró que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

y, por tanto,

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (9-20)$$

Esta ecuación es una de las más importantes de la termodinámica y demuestra que:

1. Dado que $(\partial P/\partial V)_T$ es siempre negativa para todas las sustancias conocidas y $(\partial V/\partial T)_P^2$ necesariamente positiva, $C_P - C_V$ no puede ser nunca negativo; o sea, C_P nunca puede ser menor que C_V .
2. Cuando $T \rightarrow 0$, $C_P \rightarrow C_V$; o sea, en el cero absoluto ambas capacidades caloríficas son iguales.
3. $C_P = C_V$ cuando $(\partial V/\partial T)_P = 0$. Por ejemplo, para el agua a 4°C , temperatura a la cual su densidad es máxima, $C_P = C_V$.

Las medidas de las capacidades caloríficas de sólidos y líquidos en el laboratorio se realizan de ordinario a presión constante y, por consiguiente, se obtienen los valores de C_P . Sería muy difícil medir C_V con precisión para un sólido o un líquido. Sin embargo, los valores de C_V deben conocerse para comparar con la teoría. La ecuación que expresa la diferencia de capacidades caloríficas resulta muy útil para calcular C_V en función de C_P y de otras magnitudes medibles. Recordando que

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

y

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

podemos escribir dicha ecuación en la forma

$$C_P - C_V = \frac{TV \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^2}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T},$$

$$C_P - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa}. \quad (9-21)$$

Como ejemplo, calculemos la capacidad calorífica molar a volumen constante del mercurio a 0°C y 1 atm de presión. Los datos experimentales

son $c_P = 28.0 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $T = 273 \text{ K}$, $v = 1.47 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, $\beta = 181 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $\kappa = 3.94 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ ($3.89 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$). Por tanto,

$$c_P - c_V = \frac{273 \text{ K} \times 1.47 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} \times (181)^2 \times 10^{-12} \text{ K}^{-2}}{3.89 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}}$$

$$= 3.40 \text{ J/mol} \cdot \text{K},$$

y $c_V = 28.0 - 3.4 = 24.6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}.$

Finalmente, $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{28.0}{24.6} = 1.14.$

Las dos ecuaciones $T dS$ son

$$T ds = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP,$$

y $T dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV.$

A S constante,

$$C_P dT_S = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP_S,$$

y $C_V dT_S = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV_S.$

Dividiendo, obtenemos $\frac{C_P}{C_V} = - \left[\frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial P / \partial T)_V} \right] \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S.$

Pero la magnitud entre corchetes es igual a $-(\partial V / \partial P)_P$. Por consiguiente,

$$\boxed{\frac{C_P}{C_V} = \frac{(\partial P / \partial V)_S}{(\partial P / \partial V)_T}} \quad (9-22)$$

La *compresibilidad adiabática* se define como

$$\kappa_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S;$$

y, como de ordinario,

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Por consiguiente, tenemos

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma = \frac{\kappa}{\kappa_S} \quad (9-23)$$

9.8. CAPACIDAD CALORIFICA A PRESION CONSTANTE

En la Sección 4.7 se estudió la medida experimental de c_P y se describieron las características generales de un tipo de calorímetro adecuado para tales medidas, así como algunos detalles técnicos. Tanto en ciencia pura como en ingeniería tiene gran importancia el disponer de datos acerca de las capacidades caloríficas de elementos, aleaciones, compuestos, plásticos, etc., en intervalos de temperatura lo más amplios posible. Para el físico el dominio de temperatura más importante es desde el cero absoluto hasta la temperatura ambiente (300 K), de forma que daremos preferencia a este intervalo. En él la mayoría de sustancias se encuentran en fase sólida. Nos limitaremos a sólidos cristalinos, ya sea un monocristal, o una barra, o polvo, formados por un gran número de pequeños cristales.

En la Figura 9.3 se muestra el comportamiento de tres no metales cristalinos diferentes. (Los metales presentan un comportamiento especial debido al efecto de los electrones libres; este comportamiento se estudiará después en este capítulo.) *La c_P de todos los materiales tiende a cero cuando tiende a cero la temperatura.* Entre 20 y 40 K c_P aumenta rápidamente, pero luego presenta una inflexión y comienza a hacerse horizontal a temperaturas próximas a la ambiente. Sin embargo, en ninguno de los tres cristales la curva de c_P se hace realmente horizontal.

En el cristal de Ge las posiciones de la red están ocupadas por átomos de germanio aislados y, por consiguiente, 1 mol de Ge está constituido por N_A partículas vibrantes, siendo N_A el número de Avogadro. El valor de c_P a la temperatura ambiente es aproximadamente $3R$. En el NaCl las posiciones de la red están ocupadas por iones de sodio e iones cloro en una disposición cúbica de caras centradas. Por consiguiente, 1 mol de NaCl se compone de N_A iones sodio y N_A iones cloro, que en conjunto son $2N_A$ partículas vibrantes. El valor de c_P a la temperatura ambiente es aproximadamente $6R$. En el NiSe_2 las posiciones de la red están ocupadas por átomos de níquel y átomos de selenio, de forma que el punto medio del segmento que une ambos átomos forma una disposición cúbica de caras centradas análoga a la del NaCl. En 1 mol de NiSe_2 hay $3N_A$ partículas vibrantes y el valor de c_P a la temperatura ambiente es aproximadamente igual a $9R$. En todos los casos a la temperatura ambiente el valor de c_P de N_A átomos o iones, exactamente, es aproximadamente $3R$, o sea, unos $25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

Las curvas de la Figura 9.3 corresponden a cristales escogidos deliberadamente para ilustrar una regularidad de comportamiento a la temperatura ambiente. Sin embargo, nada tiene de especial la temperatura de 300 K. No todos los cristales tienen valores de c_P cuyo rápido incremento va debilitán-

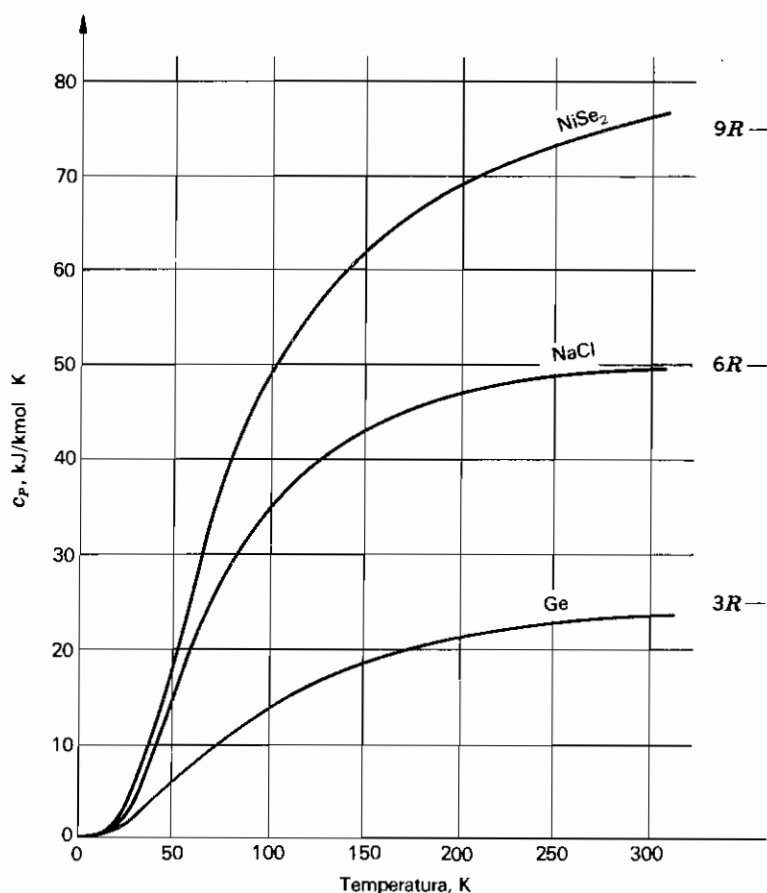


Figura 9.3. Capacidad calorífica a presión constante de no metales cristalinos. (Ge, Keesom y Seidel; NaCl, Clusius, Goldmann y Perlick; NiSe₂, Gronvold y Westrum.) ($R = 8.31$ kJ/kmol·K.)

dose a 300 K. Por ejemplo, el c_p del diamante aumenta tan lentamente que a 300 K queda todavía muy lejos del valor $3R$. Además, c_p nunca tiende asintóticamente a un valor determinado, sino que aumenta continuamente a todas las temperaturas. Las leyes que rigen la variación de la capacidad calorífica con la temperatura no pueden establecerse simplemente en función de c_p . Para expresar los resultados experimentales en forma precisa y apreciar la relación entre experimentación y teoría es necesario estudiar la variación de c_v con la temperatura. Con este fin utilizamos la fórmula termodinámica

$$c_p - c_v = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}, \quad (9-21)$$

que precisa conocer la variación completa de β , κ y v con la temperatura, tal como se da, por ejemplo, para el NaCl en la Tabla 9.2, recopilada por

Tabla 9.2. Propiedades térmicas del NaCl
(Recopiladas por P. P. M. Meincke y G. M. Graham)

T , K	c_p , kJ/kmol · K	β , (MK) ⁻¹	κ , (TPa) ⁻¹	v , l/kmol	c_v , kJ/kmol · K	κ_s , (TPa) ⁻¹
10	0.151	0.171	38.9	26.4	0.151	38.9
20	1.30	1.72	38.9	26.4	1.30	38.9
30	4.76	7.44	38.9	26.4	4.76	38.9
40	9.98	17.2	38.9	26.4	9.97	38.9
50	15.7	29.3	39.0	26.4	15.7	38.9
60	21.0	41.4	39.2	26.4	20.9	39.1
70	25.5	52.2	39.4	26.4	25.3	39.2
80	29.3	61.5	39.6	26.5	29.1	39.3
90	32.3	69.5	39.8	26.5	32.0	39.4
100	35.0	75.8	40.0	26.5	34.7	39.6
125	40.1	88.2	40.4	26.6	39.5	39.8
150	43.3	96.3	40.7	26.6	42.4	39.9
175	45.4	103	41.1	26.7	44.2	40.0
250	48.6	114	42.3	26.9	46.6	40.6
290	49.2	118	43.0	27.0	46.7	40.8

Meincke y Graham. Antes de utilizar esta ecuación, digamos algo acerca del coeficiente de dilatación térmica y de la compresibilidad.

9.9. COEFICIENTE DE DILATACION TERMICA

En las modernas experiencias acerca de la dilatación de los sólidos se mide a menudo el coeficiente α de dilatación lineal. Si las tres dimensiones rectangulares de un sólido son L_1 , L_2 y L_3 , se tiene

$$V = L_1 L_2 L_3,$$

$$\frac{\partial V}{\partial T} = L_2 L_3 \frac{\partial L_1}{\partial T} + L_1 L_3 \frac{\partial L_2}{\partial T} + L_1 L_2 \frac{\partial L_3}{\partial T},$$

$$\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{L_1} \frac{\partial L_1}{\partial T} + \frac{1}{L_2} \frac{\partial L_2}{\partial T} + \frac{1}{L_3} \frac{\partial L_3}{\partial T},$$

y
$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3,$$

siendo α_1 , α_2 y α_3 los coeficientes de dilatación lineal en las tres direcciones. En el caso del cuarzo, los coeficientes de dilatación lineal en las dos direcciones perpendiculares al eje z son iguales, de forma que $\beta = 2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}$. Si el sólido es isótropo, como en el caso de un cristal cúbico, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$ y $\beta = 3\alpha$.

Existen cuatro métodos absolutos para medir el coeficiente de dilatación lineal de los sólidos: difracción de rayos X, franjas de interferencia con luz

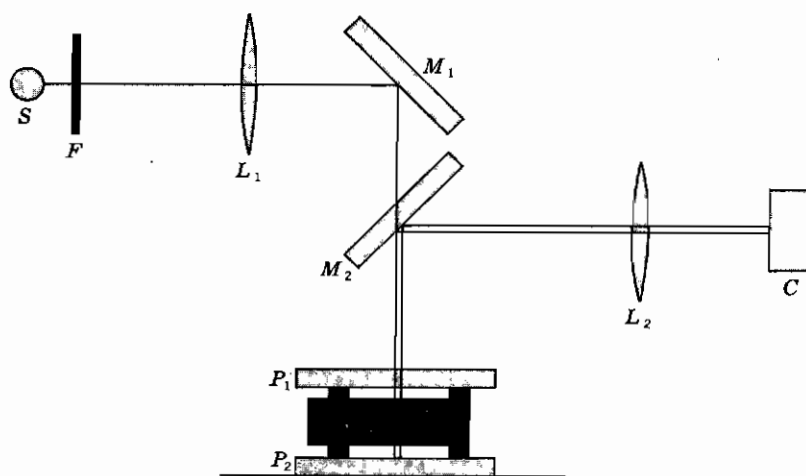


Figura 9.4. Versión moderna del dilatómetro interferencial de Fizeau. (James y Yates.)

visible, variación de la capacidad eléctrica y variación de la intensidad luminosa. Los métodos modernos, especialmente los utilizados para efectuar medidas entre 0 y 50 K, suponen el empleo de gran cantidad de equipamiento auxiliar criogénico, pero los fundamentos físicos se comprenden fácilmente.

En el método de difracción de rayos X se mide en función de la temperatura el parámetro de la red del cristal muestra, utilizando un haz de rayos X de longitud de onda conocida.

En la Figura 9.4 se muestra el esquema simplificado de un interferómetro que es una modificación, debida a James y Yates, de un dispositivo ideado inicialmente por Abbe y Pulfrich. Luz altamente monocromática, tal como la luz roja de una lámpara de cadmio a baja presión, después de atravesar un filtro F , se concentra mediante una lente L y es reflejada por el espejo M sobre las placas P_1 y P_2 , separadas por un anillo o cilindro R hecho de la sustancia cuya dilatación se estudia. El anillo y las placas se colocan en el fondo de un criostato, en el cual se utiliza hidrógeno o helio líquidos para proporcionar las bajas temperaturas a las cuales se hacen a menudo las mediciones. En la Figura 9.4 se han omitido todos los detalles referentes al criostato, calentador, termómetro, tubos de salida, conductores eléctricos, etc. La interferencia tiene lugar entre los rayos luminosos que se reflejan en la cara inferior de P_1 y la superior de P_2 , utilizando una cámara C para fotografiar las franjas de interferencia. La temperatura se varía muy lentamente, desde los 4 K hasta la temperatura ambiente, fotografiándose el sistema de franjas a intervalos regulares.

Si mientras varía la temperatura desde T_0 a T han atravesado el campo visual N franjas, la diferencia de caminos ópticos ha sido $N\lambda$, siendo λ la longitud de onda de la luz, y el espesor del espacio de aire ha variado en

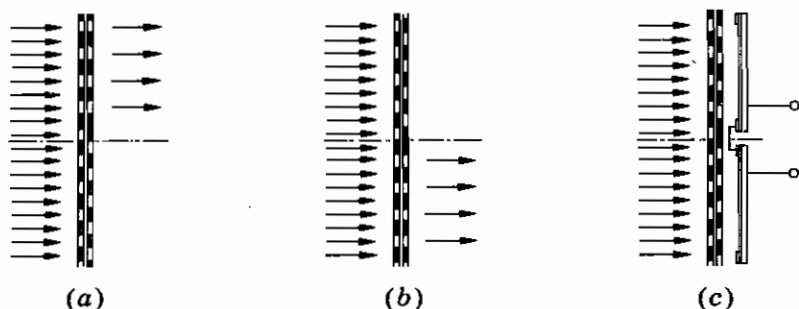


Figura 9.5. Método de la rejilla óptica para medir la dilatación térmica. (R. V. Jones.)

$N\lambda/2$. Si L_0 es la longitud de la muestra a la temperatura T_0 y L es su longitud a T , se tiene

$$\frac{L - L_0}{L_0} = \frac{N\lambda}{2L_0}.$$

Si representamos, por consiguiente, $N\lambda/2L_0$ en función de T y hallamos a varias temperaturas la pendiente de la curva resultante, se obtiene el coeficiente de dilatación lineal. Así,

$$\alpha = \frac{d}{dT} \left(\frac{N\lambda}{2L_0} \right).$$

Para evitar el retraso implicado en el proceso fotográfico, R. K. Kirby y su equipo de investigadores del National Bureau of Standards de Estados Unidos han desarrollado un interferómetro fotoeléctrico en el cual se detecta el movimiento de las franjas de interferencia mediante un tubo fotomultiplicador y en un registrador se representa automáticamente el número de franjas en función de la temperatura de la muestra. Así se eliminan todas las operaciones manuales y los datos aparecen sobre un diagrama de una forma adecuada para la determinación inmediata de los coeficientes de dilatación.

En el método eléctrico, la dilatación de la muestra se transmite a una de las placas de un condensador, estando la otra placa fija y próxima a ella. Mediante un puente extremadamente sensible se mide el cambio de capacidad; este método utilizado por los físicos australianos, dirigidos por G. K. White, se ha mostrado capaz de detectar cambios de longitud del orden de 10^{-10} m.

El método de la rejilla óptica de R. V. Jones, utilizado con gran éxito por Andrés en Suiza, es extraordinariamente sensible. La muestra se une a una de las rejillas representadas en la Figura 9.5, mientras la otra permanece fija. La rejilla de la izquierda es regular, mientras que la de la derecha tiene una irregularidad en el centro. En la posición (a) no pasa luz a través de las rejillas de la mitad inferior, mientras que en la posición (b), en la cual la rejilla de la

derecha ha descendido con respecto a la otra la anchura de una línea, no pasa luz a través de ellas en su mitad superior. En la posición (c) ambas mitades son igualmente transparentes y, como resultado, la salida neta indicada por dos fotocélulas conectadas en oposición (una detrás de la mitad superior y la otra detrás de la inferior) es nula. Así, una variación en la longitud de la muestra produce un cambio en la indicación neta de ambas fotocélulas conectadas en oposición.

La variación del coeficiente de dilatación cúbica de muchas sustancias con la temperatura es la misma que para el NaCl, representada en la Figura 9.6;

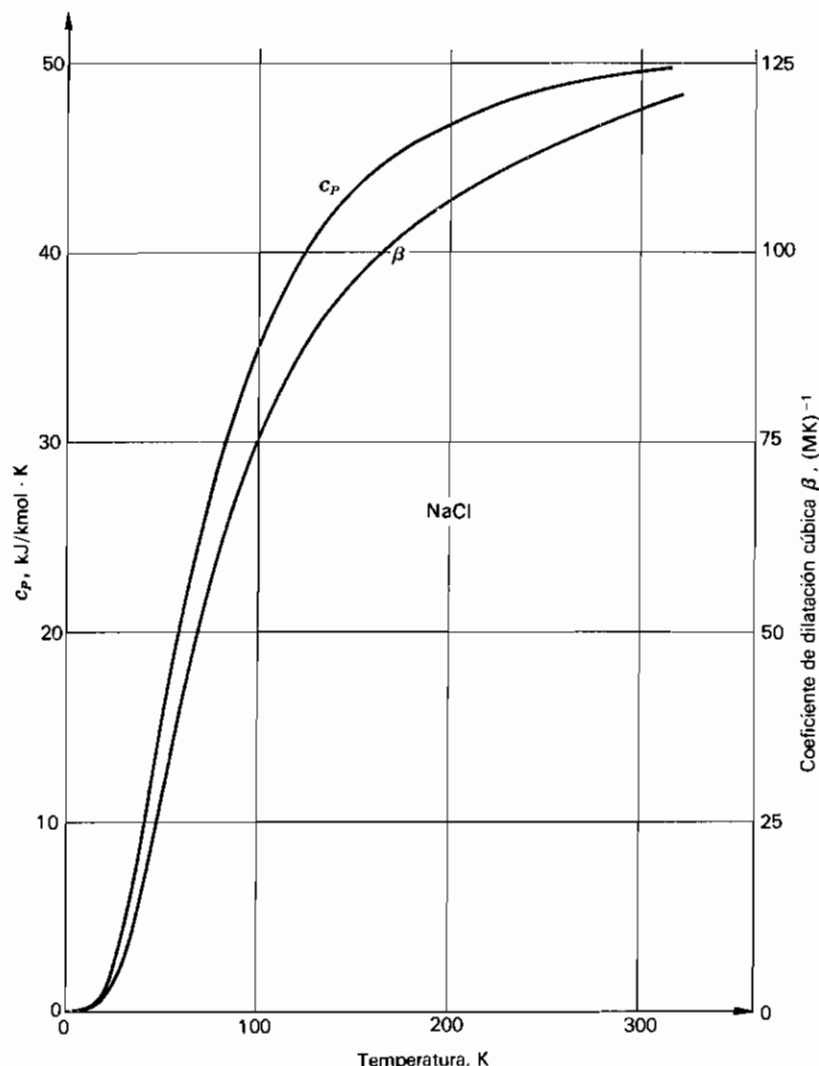


Figura 9.6. La variación de β y c_p con la temperatura es casi la misma. (β , Meincke y Graham; c_p , Clusius, Goldmann y Perlick.)

es decir, β es cero en el cero absoluto, aumenta rápidamente en el intervalo desde 0 a 50 K, luego se produce una inflexión y tiende a hacerse horizontal sin llegar realmente a serlo. Así, como indica la Figura 9.6, la variación de β con la temperatura es casi idéntica a la de c_p . Otra analogía entre β y c_p es la insensibilidad de ambas magnitudes a los cambios de presión.

9.10. COMPRESIBILIDAD

Las medidas de la compresibilidad se realizan de dos modos y por dos razones distintas. Para estudiar transiciones de fase, cambios de estructura cristalina y otros cambios internos de sólidos y líquidos se utilizan instalaciones capaces de someter los sólidos a grandes presiones hidrostáticas a temperatura constante, y de proporcionar valores numéricos de la *compresibilidad isotérmica* a presiones de aproximadamente un millón de atmósferas. Se trata de *medidas estáticas*. Las mediciones de la velocidad de las ondas longitudinales en los líquidos y de las ondas longitudinales y transversales en los sólidos, a la presión atmosférica o a presiones moderadas, son de carácter *dinámico* y proporcionan valores numéricos de la *compresibilidad adiabática* κ_s , siendo

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s.$$

En el Capítulo 5 se demostró que la velocidad w de una onda longitudinal en un fluido viene dada por

$$w = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_s}},$$

siendo ρ la densidad. Las medidas de w y ρ son suficientes para obtener el valor de κ_s para un fluido, pero su medida para un sólido cristalino es más difícil. Es necesario medir la velocidad tanto de las ondas longitudinales como de las transversales y, a partir de ambas medidas, calcular dos constantes elásticas distintas. En el caso del NaCl, estas magnitudes se designan por c_{11} y c_{12} , demostrándose en los libros sobre elasticidad que

$$\kappa_s = \frac{3}{c_{11} + 2c_{12}}.$$

Una vez se ha obtenido κ_s , se puede calcular la compresibilidad isotérmica utilizando las dos ecuaciones termodinámicas deducidas en este capítulo, es decir,

$$c_p - c_v = \frac{T v \beta^2}{\kappa}, \quad (9-21)$$

$$y \quad c_V \kappa = c_P \kappa_S. \quad (9-23)$$

Sustituyendo c_V en la primera ecuación por su valor deducido de la segunda, obtenemos

$$c_P - \frac{c_P \kappa_S}{\kappa} = \frac{T v \beta^2}{\kappa},$$

que se reduce a

$$\kappa - \kappa_S = \frac{T v \beta^2}{c_P}. \quad (9-24)$$

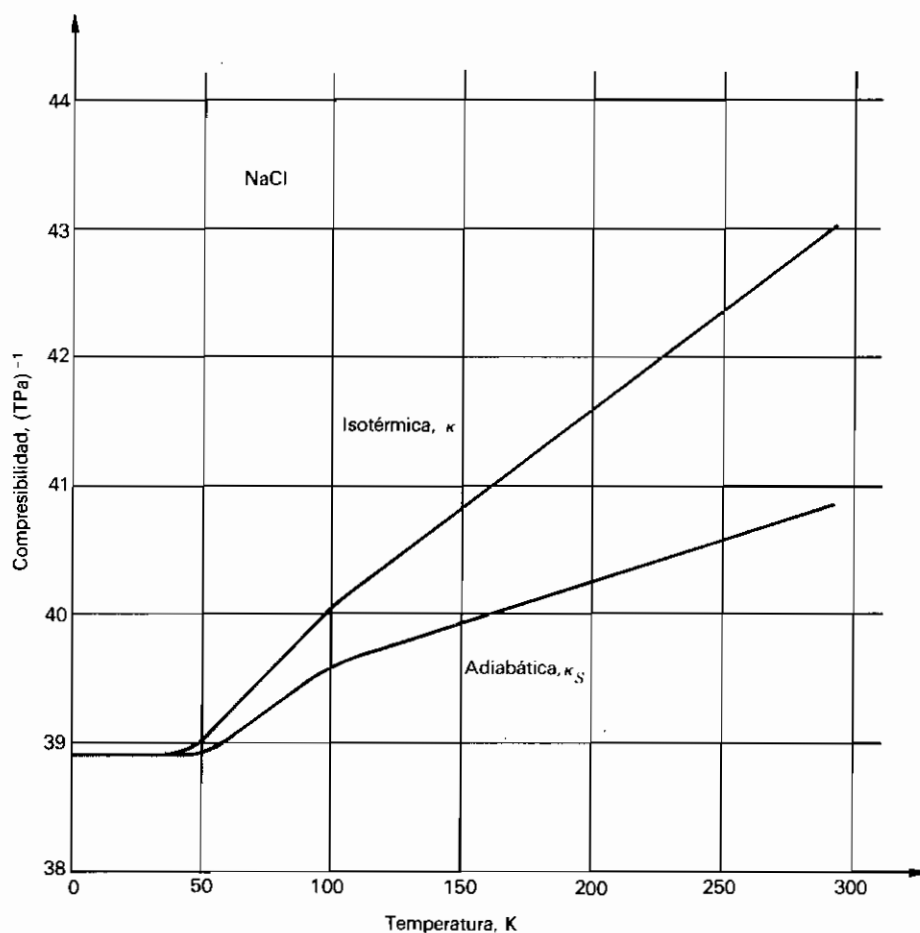


Figura 9.7. Variación con la temperatura de las compresibilidades isotérmica y adiabática del NaCl. (Overton y Swim.)

El método de medir velocidades de onda, muy adecuado para sólidos cristalinos, incorpora la conocida técnica del radar. Mediante un emisor de cristal de cuarzo se envían a través del cristal cortos impulsos ultrasónicos de una duración aproximada de $1 \mu\text{s}$. Después de reflejarse en un extremo del cristal, el cuarzo emisor se utiliza como receptor. Impulso y eco se observan en un osciloscopio, y la velocidad de la onda se calcula a partir de las dimensiones del cristal y del tiempo de retraso entre impulso y eco. Este es el método utilizado por Overton y Swim para obtener los valores de κ_s que figuran en la Tabla 9.2.

Para el NaCl, la variación de κ_s y κ con la temperatura se ha representado en la Figura 9.7, en la que puede verse que, a diferencia de c_p y β , tanto κ_s como κ no tienden a cero cuando lo hace la temperatura. De 0 a 40 K, las compresibilidades isotérmica y adiabática son casi iguales. A temperaturas más altas κ es mayor que κ_s , de acuerdo con la Ecuación (9-24).

En la Figura 9.8 se muestra el volumen molar del NaCl, pudiendo observarse que su variación con la temperatura es muy similar a la de κ . En cierto modo, las variaciones de c_p y β con la temperatura son aproximadamente iguales, mientras que v y κ son análogas entre sí, pero su variación con la temperatura es de tipo enteramente distinto.

La velocidad de las ondas longitudinales en un líquido se mide generalmente con ayuda de un interferómetro acústico, tal como el que se

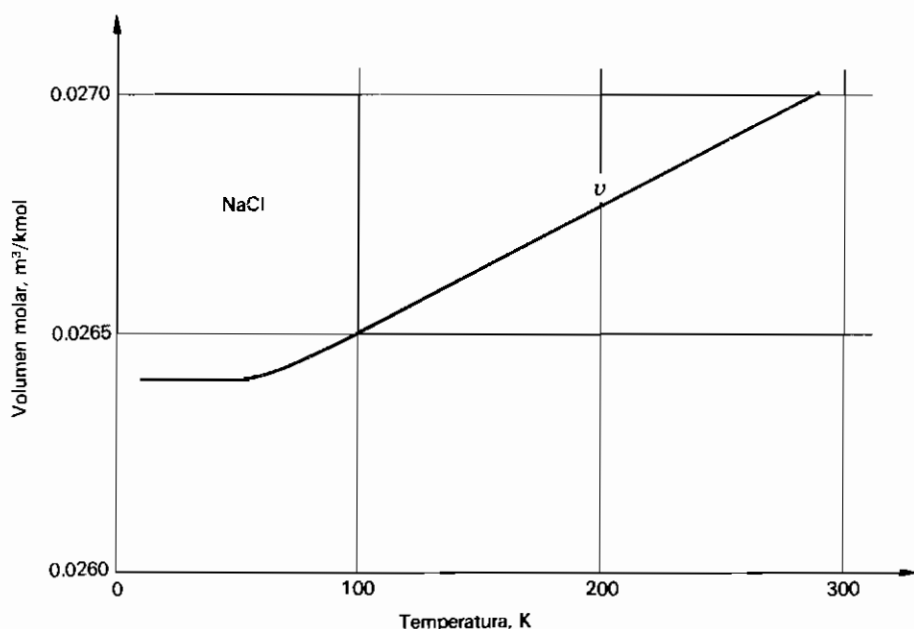


Figura 9.8. Variación con la temperatura del volumen molar del NaCl, análoga a la de la compresibilidad isotérmica. (Heinglen.)

Tabla 9.3. Propiedades térmicas del agua

T , °C	w , m/s	β , (MK) ⁻¹	c_p , kJ/kg · K	ρ , kg/m ³	κ , (GPa) ⁻¹	κ_s , (GPa) ⁻¹
0	1402.4	-67.89	4.2177	999.84	0.50885	0.50855
10	1447.2	87.96	4.1922	999.70	0.47810	0.47758
20	1482.3	206.80	4.1819	998.21	0.45891	0.45591
30	1509.1	303.23	4.1785	995.65	0.44770	0.44100
40	1528.8	385.30	4.1786	992.22	0.44240	0.43119
50	1542.5	457.60	4.1807	998.04	0.44174	0.42536
60	1550.9	523.07	4.1844	983.20	0.44496	0.42281
70	1554.7	583.74	4.1896	977.76	0.45161	0.42307
80	1554.4	641.11	4.1964	971.79	0.46143	0.42584
90	1550.4	696.24	4.2051	965.31	0.47430	0.43093
100	1543.2	750.30	4.2160	958.35	0.49018	0.43819

descrito en la Sección 5.8, usado con gas helio para servir como termómetro absoluto en el intervalo comprendido entre 4 y 10 K. En la Tabla 9.3 figuran los resultados de medidas efectuadas con el agua, resultados que se representan en la Figura 9.9. El mínimo que alcanza la compresibilidad isotérmica del agua alrededor de los 50 °C es muy anómalo. En general, la compresibilidad isotérmica de la mayor parte de líquidos aumenta con la temperatura y se adapta bien a una sencilla ley exponencial:

$$\kappa = \kappa_0 e^{bT} \quad (9-25)$$

siendo κ_0 y b constantes. La constante b del mercurio es $1.37 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

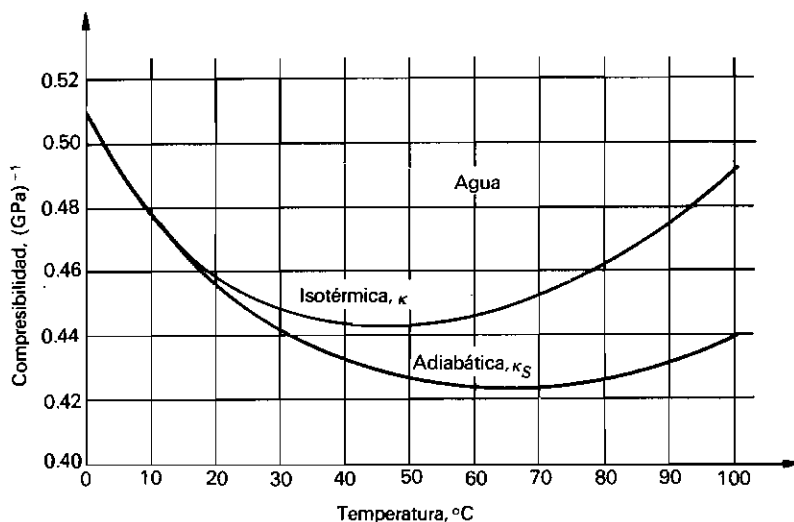


Figura 9.9. Compresibilidades isotérmica y adiabática del agua.

Todos los líquidos, incluso el agua, se hacen tanto menos compresibles cuanto más se comprimen; el recíproco de la compresibilidad isotérmica aumenta linealmente con la presión, siendo

$$\frac{1}{\kappa} - \frac{1}{\kappa_0} = cP, \quad (9-26)$$

donde κ_0 es la compresibilidad a presión nula y c vale 6.7 para el agua y 8.2 para el mercurio.

9.11. CAPACIDAD CALORIFICA A VOLUMEN CONSTANTE

La medida de c_p , β y κ de los sólidos cristalinos tanto metálicos como no metálicos, particularmente a bajas temperaturas, constituye para los físicos experimentales de todo el mundo un constante desafío. La continua actividad en este campo queda justificada por el interés teórico intrínseco que tienen estas magnitudes. Nuestra finalidad es utilizar estas medidas, junto con la ecuación termodinámica

$$c_p - c_v = \frac{T\beta^2}{\kappa}, \quad (9-21)$$

para hallar la variación completa de c_v con la temperatura. Todas las medidas hechas con NaCl figuran en la Tabla 9.2, junto con los valores calculados de c_v , y tanto c_p como c_v se representan como función de T , hasta 1000 K, en la Figura 9.10. Dado que 1 mol de NaCl contiene $2N_A$ iones, las capacidades caloríficas se refieren a $\frac{1}{2}$ mol, o sea, a N_A iones.

A bajas temperaturas, por debajo de 100 K, c_p y c_v son prácticamente iguales. A temperaturas superiores, mientras que c_p sigue aumentando, c_v se acerca a un valor constante $3R$, que se denomina *valor de Dulong y Petit*, llamado así por haber sido estos físicos quienes observaron por primera vez que, a temperaturas próximas a la ambiente, c_p se acerca a este valor. Vemos ahora que es c_v el que tiende realmente a este valor, y que lo rebasa sólo en casos especiales. En la Figura 9.11 se muestra la dependencia entre la temperatura y $c_v/3R$ para cinco no metales típicos. Puede observarse que el RbI alcanza prácticamente el valor de Dulong y Petit antes incluso de la temperatura ambiente, mientras que el diamante sólo ha alcanzado una quinta parte de este valor. De hecho, se requiere una temperatura superior a los 2000 K para que c_v para el diamante se aproxime a $3R$.

Aunque las cinco curvas de la Figura 9.11 difieren claramente en cuanto a la temperatura a la cual $c_v \rightarrow 3R$, su forma es muy análoga. Un investigador experimentado sospecharía la existencia de un parámetro, que podemos denominar Θ , pequeño para el RbI y grande para el diamante, tal que c_v es una *función universal* de la razón T/Θ . Tal variación es la llamada *ley de los estados correspondientes*, y veremos en el Capítulo 12 que la teoría proporciona una ley aproximada de este tipo.

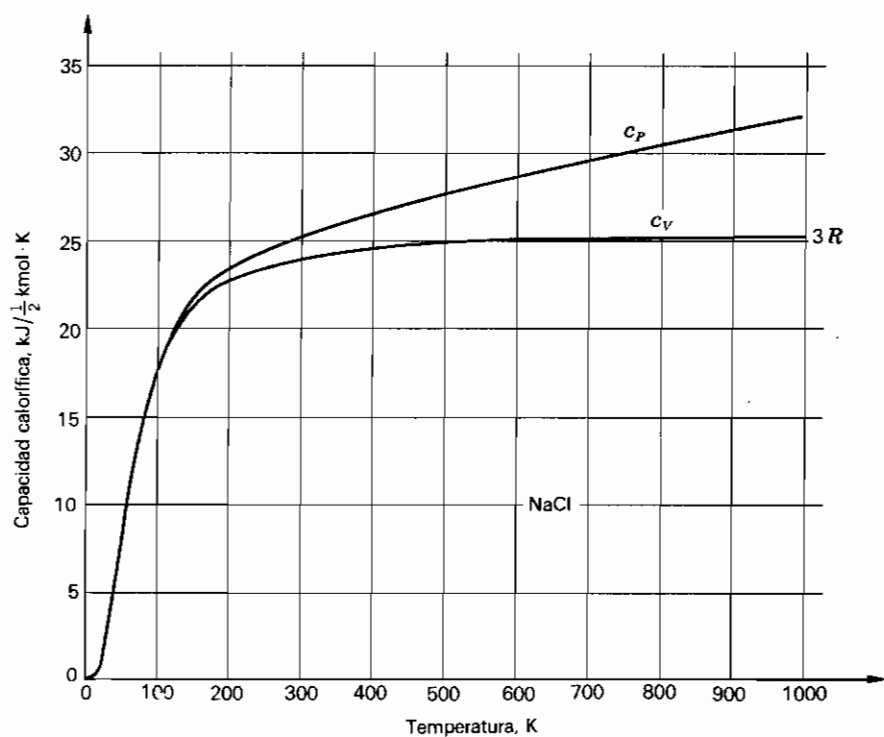


Figura 9.10. Variación con la temperatura de c_p y c_v de medio mol de NaCl. El valor de c_v tiende en el límite a $3R$.

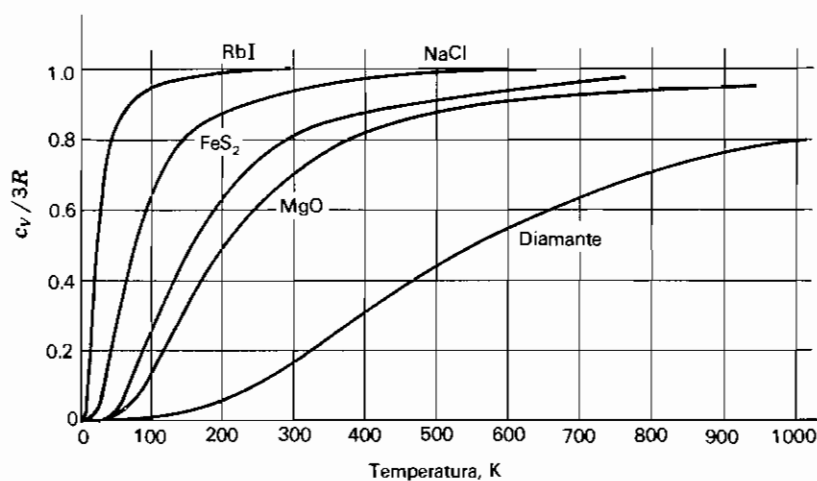


Figura 9.11. Variación con la temperatura de $c_v/3R$ para no metales. (Un mol de diamante; medio mol de RbI, NaCl, MgO, y un tercio de mol de FeS_2 .)

PROBLEMAS

9.1. Demostrar que para un gas ideal:

$$(a) \quad F = \int C_V dT - T \int \frac{C_V}{T} dT - nRT \ln V - \text{const. } T + \text{const.}$$

$$(b) \quad G = \int C_P dT - T \int \frac{C_P}{T} dT + nRT \ln P - \text{const. } T + \text{const.}$$

(c) Aplicar las ecuaciones anteriores a 1 mol de un gas ideal monoatómico.

9.2. Definida la *función de Massieu* F_M por la ecuación

$$(a) \quad F_M = -\frac{U}{T} + S,$$

demostrar que

$$dF_M = \frac{U}{T^2} dT + \frac{P}{T} dV.$$

(b) Definida la *función de Planck* F_P por la ecuación

$$F_P = -\frac{H}{T} + S,$$

demostrar que

$$dF_P = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dP.$$

9.3. Partiendo de que dV/V es una diferencial exacta, deducir la relación

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_P.$$

9.4. Deducir las siguientes ecuaciones:

$$(a) \quad U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial F/T}{\partial T}\right)_V.$$

$$(b) \quad C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V.$$

$$(c) \quad H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_P \quad (\text{Ecuación de Gibbs-Helmholtz}).$$

$$(d) \quad C_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P.$$

9.5. Deducir la tercera ecuación $T dS$:

$$T dS = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV,$$

y demostrar que las tres ecuaciones $T dS$ pueden escribirse como sigue:

$$(a) \quad T dS = C_V dT + \frac{\beta T}{\kappa} dV,$$

$$(b) \quad T dS = C_p dT - V\beta T dP,$$

$$(c) \quad T dS = \frac{C_p \kappa}{\beta} dP + \frac{C_p}{\beta V} dV.$$

9.6. La presión de 500 g de cobre a 100 K se aumenta reversible e isotérmicamente desde 0 hasta 500 atm. (Suponer que la densidad $\rho = 8.93 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, dilatación cúbica $\beta = 31.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, compresibilidad isotérmica $\kappa = 7.21 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ y capacidad calorífica $C_p = 0.254 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ son prácticamente constantes.)

- ¿Cuánto calor se ha transferido durante la compresión?
- ¿Cuánto trabajo se ha realizado durante la compresión?
- Determinar el cambio de energía interna.
- ¿Cuál sería el aumento de temperatura si se sometiera el cobre a una compresión adiabática reversible?

9.7. Se aumenta reversible y adiabáticamente la presión de 0.2 kg de agua a 0°C, desde 1 hasta $3 \times 10^8 \text{ Pa}$. (Los datos numéricos se dan en la Tabla 9.3.)

- ¿Cuánto calor se ha transferido?
- ¿Cuánto trabajo se ha realizado?
- Calcular la variación de energía interna.

9.8. La presión de 1 g de agua se aumenta reversible y adiabáticamente desde 0 hasta 10^8 Pa . Calcular la variación de temperatura para cada valor de la temperatura inicial dada en la siguiente tabla:

Temperatura °C	Volumen específico v $10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	β , 10^{-6} K^{-1}	c_p , $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$
0	1.000	- 68	4.220
5	1.000	+ 16	4.200
50	1.012	+ 458	4.180

9.9. Un gas de c_v constante se comporta según la ecuación $P(v-b)=RT$, siendo b una constante. Demostrar que:

- u es una función de T sólo.
- γ es constante.
- La relación que se cumple durante un proceso adiabático es

$$P(v-b)^\gamma = \text{const.}$$

9.10. Demostrar que para un gas de van der Waals, cuya ecuación de estado es $(P + a/v^2)(v-b) = RT$, siendo c_v una función de T sólo, la ecuación de un proceso adiabático es

$$T(v-b)^{R/c_v} = \text{const.}$$

9.11. (a) Utilizando el desarrollo del virial

$$Pv = RT \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right),$$

calcular $(\partial u / \partial v)_T$ y su límite cuando $v \rightarrow \infty$.

- Utilizando la misma expresión, calcular $(\partial P / \partial v)_T$ y su límite cuando $v \rightarrow \infty$.
- Usando (a) y (b), calcular $(\partial u / \partial P)_T$ y su límite cuando $v \rightarrow \infty$. (Compárese la solución con los resultados de Rossini y Frandsen que figuran en la Sec. 5.2.)
- Usando el desarrollo del virial

$$Pv = RT + B'P + C'P^2 + \dots$$

y recordando que $B' = B$, calcular $(\partial u / \partial P)_T$ directamente a partir de la Ecuación (9-19).

9.12. Demostrar que las diferenciales de las tres funciones termodinámicas U , H y F pueden escribirse

$$dU = (C_p - PV\beta) dT + V(\kappa P - \beta T) dP.$$

$$dH = C_p dT + V(1 - \beta T) dP.$$

$$dF = -(PV\beta + S) dT + PV\kappa dP.$$

9.13. (a) Deducir la ecuación

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V.$$

(b) Demostrar que C_v para un gas ideal es función de T sólo.

(c) En el caso de un gas que sigue la ecuación de estado

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v},$$

siendo B una función de T sólo, demostrar que

$$c_v = -\frac{RT}{v} \frac{d^2}{dT^2}(BT) + (c_v)_0,$$

siendo $(c_v)_0$ el valor a grandes volúmenes.

9.14. (a) Deducir la ecuación

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P.$$

(b) Demostrar que C_p para un gas ideal es función de T sólo.

(c) En el caso de un gas siguiendo la ecuación de estado

$$Pv = RT + BP,$$

siendo B una función de T sólo, demostrar que

$$c_p = -T \frac{d^2 B}{dT^2} P + (c_p)_0,$$

en la que $(c_p)_0$ es el valor a presiones muy bajas.

9.15. En la tabla que sigue figuran las propiedades térmicas del neón líquido, recopiladas por Gladun. Calcular y representar en función de la temperatura (a) c_v , (b) κ_S y (c) γ .

T , K	ρ , kmol/m ³	β , 10 ⁻² K ⁻¹	κ , 10 ⁻⁸ Pa ⁻¹	c_p , kJ/kmol · K
25	61.5	1.33	0.43	36.6
27	59.9	1.46	0.50	37.6
29	58.1	1.63	0.62	39.2
31	56.2	1.84	0.79	41.2
33	54.0	2.12	1.03	43.9
35	51.7	2.52	1.40	47.7
37	49.1	3.14	2.04	53
39	46.1	4.24	3.4	62
41	42.3	6.8	6.9	82
42	40.0	10	11	100
43	36.8	18	26	160

9.16. Deducir las siguientes ecuaciones:

$$(a) \quad C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S.$$

$$(b) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \frac{C_V \kappa}{\beta T}.$$

$$(c) \quad \frac{(\partial V / \partial T)_S}{(\partial V / \partial T)_P} = \frac{1}{1 - \gamma}.$$

9.17. Deducir las siguientes ecuaciones:

$$(a) \quad C_P = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S.$$

$$(b) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = \frac{C_P}{V \beta T}.$$

$$(c) \quad \frac{(\partial P / \partial T)_S}{(\partial P / \partial T)_V} = \frac{\gamma}{\gamma - 1}.$$

9.18. (a) El coeficiente de Joule $\eta = (\partial T / \partial V)_U$ es una medida del resultado de una expansión libre de Joule. Demostrar que

$$\eta = - \frac{1}{C_V} \left(\frac{\beta T}{\kappa} - P \right).$$

(b) El coeficiente de Joule-Kelvin $\mu = (\partial T / \partial P)_H$ es una medida del resultado de una expansión Joule-Kelvin (proceso de estrangulación). Demostrar que

$$\mu = \frac{V}{C_P} (\beta T - 1).$$

**CAMBIOS DE FASE:
FUSION, VAPORIZACION Y SUBLIMACION****10.1. CAMBIOS DE PRIMER ORDEN;
ECUACION DE CLAPEYRON**

En los cambios de fase más conocidos —fusión y sublimación—, así como en algunos menos conocidos, tales como el pasar de una modificación cristalina a otra, la temperatura y la presión permanecen constantes, mientras que varían la entropía y el volumen. Consideremos n_0 moles de sustancia en la fase i con entropía molar $s^{(i)}$ y volumen molar $v^{(i)}$. Tanto $s^{(i)}$ como $v^{(i)}$ son funciones de T y P , y, por consiguiente, permanecen constantes durante el cambio de fase, que finaliza cuando la sustancia se halla en la fase f con entropía molar $s^{(f)}$ y volumen molar $v^{(f)}$. (Se han indicado las diferentes fases mediante supraíndices con el fin de reservar los subíndices para especificar diferentes estados de la misma fase o sustancias distintas.) Sea x la fracción de la fase inicial que se ha transformado en la fase final en un instante cualquiera. Entonces la entropía S y el volumen V de la mezcla vienen dados por

$$S = n_0(1 - x)s^{(i)} + n_0xs^{(f)}$$

y

$$V = n_0(1 - x)v^{(i)} + n_0xv^{(f)},$$

puediendo ver que S y V son funciones lineales de x .

Si la transición de fase tiene lugar reversiblemente, el calor transferido por mol (conocido comúnmente como *calor latente*) viene dado por

$$l = T(s^{(f)} - s^{(i)}).$$

Por tanto, la existencia de un calor latente significa que hay un cambio de entropía. Dado que

$$dg = -s dT + v dP,$$

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P,$$

$$y \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T,$$

podemos caracterizar los cambios de fase más conocidos por cualquiera de los siguientes enunciados equivalentes:

1. Existen cambios de entropía y volumen.
2. Las derivadas de primer orden de la función de Gibbs presentan discontinuidades.

Cualquier cambio de fase que satisfaga estas condiciones se denomina cambio de fase de primer orden. Para tales cambios de fase, las variaciones de G , S , V y C_P con la temperatura se representan aproximadamente en los cuatro gráficos de la Figura 10.1. El cambio de fase puede considerarse realizado de forma reversible en uno u otro sentido. El cuarto gráfico, que muestra el comportamiento de C_P , es particularmente importante porque el C_P de una *mezcla de dos fases durante el cambio de fase* se hace infinito. Esto es debido a que el cambio tiene lugar a T y P constantes. Cuando P es constante, $dT=0$; o cuando T es constante, $dP=0$. Por consiguiente,

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \infty, \quad \beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \infty, \quad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \infty.$$

Debe observarse, sin embargo, que estos enunciados son ciertos sólo cuando están presentes ambas fases. Como muestra la Figura 10.2d, el C_P de la fase (i) permanece finito hasta la temperatura de transición. No «anticipa» la iniciación de un cambio de fase comenzando a producirse antes de haberse alcanzado dicha temperatura. Esto es siempre cierto en un cambio de primer orden, pero no en todos los cambios, como indicaremos en el Capítulo 13.

La segunda ecuación $T dS$ proporciona un resultado indeterminado al aplicarla a un cambio de fase de primer orden. Para cualquier pequeña porción,

$$T dS = C_P dT - TV\beta dP,$$

siendo $C_P = \infty$ y $dT=0$; también $\beta = \infty$ y $dP=0$.

La primera ecuación $T dS$, sin embargo, puede integrarse a lo largo del cambio de fase. Cuando 1 mol de sustancia pasa de modo reversible,

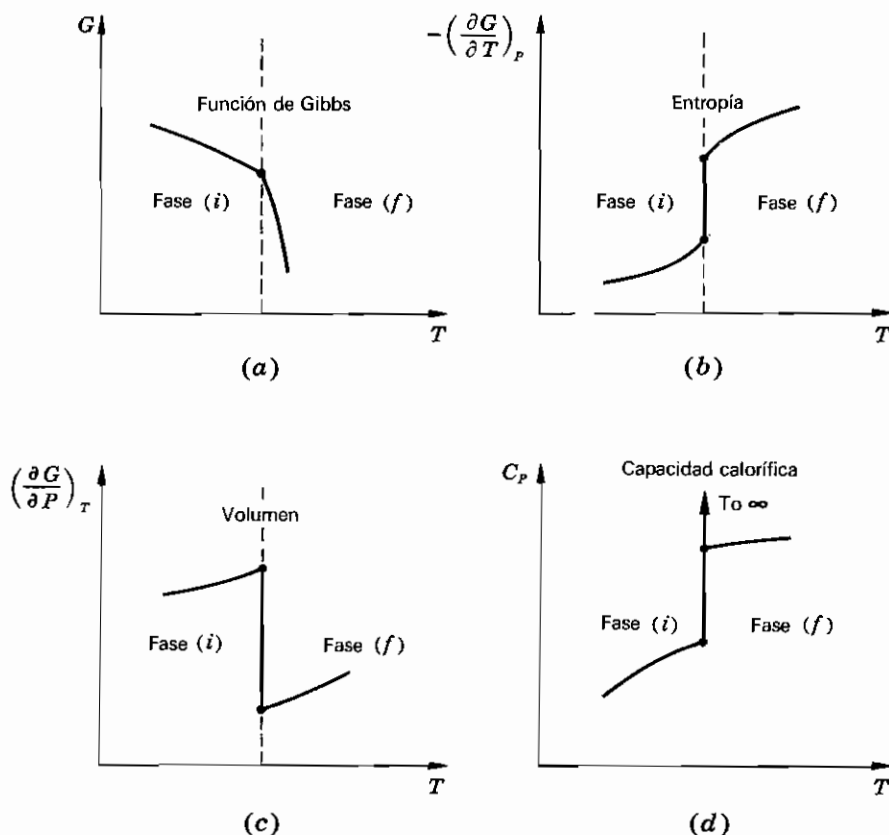


Figura 10.1. Características de un cambio de fase de primer orden. (a) función de Gibbs; (b) entropía; (c) volumen; (d) capacidad calorífica.

isotérmico e isóbaro desde la fase (i) hasta la fase (f), la primera ecuación $T ds$,

$$T ds = c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv,$$

puede integrarse en el supuesto de que las diversas P y T a las que tiene lugar un cambio de fase obedezcan a una relación en la que P es sólo función de T , independiente de V , de modo que $(\partial P / \partial T)_v = dP / dT$. Por tanto,

$$T(s^{(f)} - s^{(i)}) = T \frac{dP}{dT} (v^{(f)} - v^{(i)}).$$

El miembro de la izquierda de esta ecuación es el calor latente por mol, y, por consiguiente,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v^{(f)} - v^{(i)})}. \quad (10-1)$$

Esta ecuación, denominada *ecuación de Clapeyron*, se aplica a cualquier cambio de fase de primer orden o transición que tiene lugar a T y P constantes.

Resulta instructivo deducir la ecuación de Clapeyron de otra forma. Se demostró en el Capítulo 9 que la función de Gibbs permanece constante durante un proceso reversible a temperatura y presión constantes. Por tanto, para un cambio de fase a T y P ,

$$g^{(i)} = g^{(f)};$$

y para un cambio de fase a $T + dT$ y $P + dP$,

$$g^{(i)} + dg^{(i)} = g^{(f)} + dg^{(f)}.$$

Restando, se obtiene

$$dg^{(i)} = dg^{(f)},$$

$$\text{o} \quad -s^{(i)} dT + v^{(i)} dP = -s^{(f)} dT + v^{(f)} dP.$$

Por tanto,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{(f)} - s^{(i)}}{v^{(f)} - v^{(i)}},$$

y, finalmente,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v^{(f)} - v^{(i)})}.$$

Al tratar de los cambios de fase es necesario indicar de forma sencilla las fases inicial y final, así como el correspondiente calor de transición. La notación utilizada en este libro es como sigue. Un símbolo que representa una propiedad cualquiera de la fase sólida se distinguirá con un acento; para la fase líquida con dos y para la fase vapor con tres. Así, v' representa el volumen molar del sólido, v'' el del líquido y v''' el del vapor. El calor de fusión por mol será l_F , el calor de vaporización (ebullición) por mol será l_V y el calor de sublimación l_S .

10.2. FUSION

El método más sencillo para medir el calor de fusión de un sólido consiste en suministrarle energía eléctrica a una velocidad constante y medir la

Tabla 10.1. Cambio de entropía que acompaña a la fusión en el punto de fusión normal T_F

No metal	T_F , K	i_{PF} , kJ/mol	$\frac{l_{PF}}{RT_F}$	Metal	T_F , K	i_{PF} , kJ/mol	$\frac{l_{PF}}{RT_F}$
O ₂	54.8	0.445	0.98	Hg	234	2.33	1.20
N ₂	63.3	0.721	1.37	Cs	302	2.09	0.83
CO	68.1	0.837	1.48	Rb	312	2.20	0.85
Ar	84.0	1.21	1.73	K	337	2.40	0.86
C ₂ H ₆	89.9	2.86	3.83	Na	371	2.64	0.86
CH ₄	90.7	0.941	1.25	Li	452	4.60	1.22
C ₂ H ₄	104	3.35	3.87	Cd	594	6.11	1.24
Kr	117	1.63	1.68	Pb	601	5.12	1.02
Xe	161	3.10	2.32	Zn	693	6.67	1.16
Cl ₂	172	6.41	4.48	Mg	922	9.04	1.18
CCl ₄	250	2.47	1.19	Ag	1235	11.3	1.10
CH ₃ ON ₂	408	14.5	4.27	Au	1338	12.7	1.14
CaCl ₂	1055	25.5	2.91	Cu	1358	13.0	1.15
Ge	1211	34.7	3.45	Be	1551	11.7	0.91
Si	1683	39.6	2.83	Ni	1726	17.6	1.23

temperatura a intervalos de tiempo adecuados. Representando la temperatura en función del tiempo se obtiene una curva de calentamiento en la cual el cambio de fase aparece como un segmento rectilíneo, a temperatura constante, de longitud medida a lo largo del eje temporal. El aparato, el aislamiento, las precauciones, etc., son idénticas a las necesarias en las mediciones de capacidad calorífica, que fueron descritas en el Capítulo 4. Si en un tiempo $\Delta\tau$ funden n moles de sólido, con un suministro de energía eléctrica $\mathcal{E}I$, se tiene

$$l_F = \frac{\mathcal{E}I \Delta\tau}{n}.$$

Si T_F es el punto normal de fusión de un sólido y l_{PF} es el calor latente de fusión en el punto normal de fusión, el cambio de entropía asociado con la fusión a esta temperatura es l_{PF}/RT_F , expresado en unidades de R . En la Tabla 10.1 figura esta variación de entropía para 15 sólidos no metálicos y 15 metales, pudiendo observarse que los metales muestran mayor regularidad que los no metales. Para los metales, de forma aproximada, l_{PF}/RT_F es la unidad.

Las distintas presiones y temperaturas a las que coexisten fases sólida y líquida en equilibrio determinan la curva de fusión, y una de las primeras tareas del experimentador consiste en determinar la ecuación de esta curva. En la zona de bajas temperaturas, las presiones y temperaturas de fusión se miden a menudo por el método del *capilar*, ilustrado en la Figura 10.2. La sustancia en fase gaseosa se comprime a presión elevada y es obligada a penetrar en un capilar de acero, parte del cual se halla sumergido en un baño a baja temperatura, que se ajusta a cualquier valor deseado escogiendo cuidadosamente el líquido del baño y su presión. Dos manómetros, M_1 antes

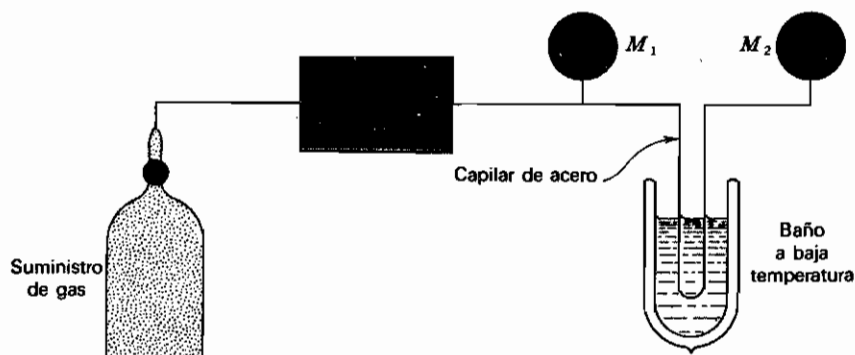


Figura 10.2. Método del capilar para medir la presión de fusión.

del baño y M_2 después del mismo, comunican con el capilar. La presión de fusión asociada a la temperatura del baño es la máxima lectura de M_2 . En la Figura 10.3 se indican cuatro curvas de fusión típicas, las del neón, argón, criptón y xenón.

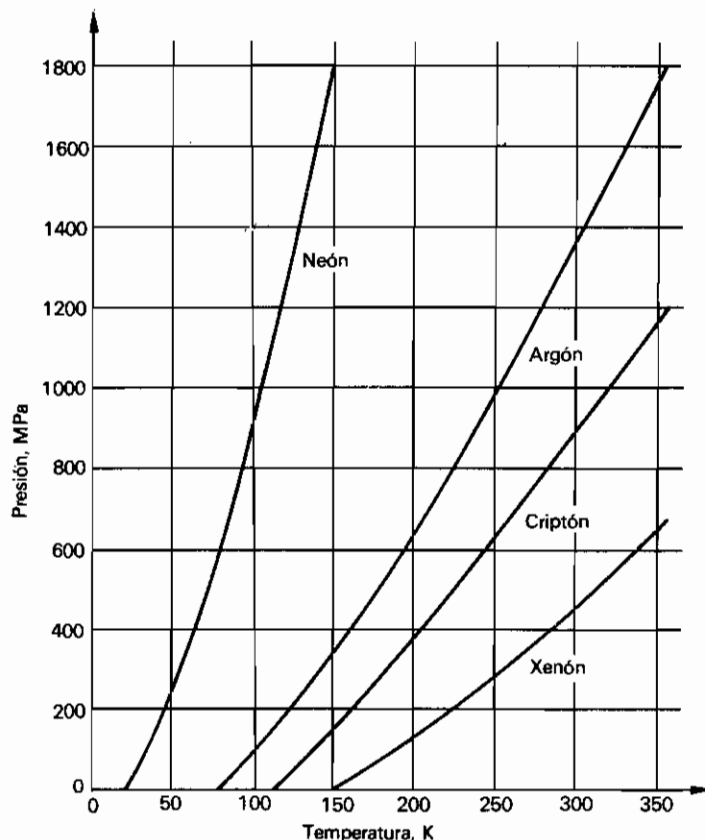


Figura 10.3. Curvas de fusión del neón, criptón, argón y xenón. (S. E. Babb; G. L. Pollack.)

En 1929, F. E. Simon y G. Glatzel sugirieron una ecuación que resulta adecuada para la representación de datos sobre curvas de fusión, a saber:

$$P - P_{PT} = a \left[\left(\frac{T}{T_{PT}} \right)^c - 1 \right] \quad (10-2)$$

siendo T_{PT} y P_{PT} las coordenadas del punto triple y a y c constantes que dependen de la sustancia. A altas presiones, P_{PT} es despreciable, de modo que la ecuación se usa de ordinario en la forma

$$\frac{P}{a} = \left(\frac{T}{T_{PT}} \right)^c - 1.$$

En la Tabla 10.2 figuran los valores de a y c para los cuatro gases inertes condensados de la Figura 10.3, habiendo dado S. E. Babb los valores correspondientes a muchos otros sólidos.

Tabla 10.2. Parámetros de la fusión de gases inertes condensados

Gas inerte solidificado	T_{PT} , K	P_{PT} , kPa	a , MPa	c
Ne	24.6	43.2	103.6	1.6
Ar	83.8	69.0	227.0	1.5
Kr	116	73.3	305.0	1.4
Xe	161	81.7	345.5	1.31

La pendiente de la curva de fusión es negativa para aquellas raras sustancias que, como el hielo I, se contraen al fundirse. Muestran este comportamiento el Bi, Ge, Si y Ga que exigen para la ecuación de Simon valores de T menores que T_{PT} . En consecuencia, los valores de a son negativos. La Figura 10.4 indica los valores de a y c para cuatro de las formas del hielo. En la Figura 10.5 se observan las enormes presiones y temperaturas necesarias para producir carbono líquido y gaseoso, así como la forma cristalina del diamante.

Las teorías para explicar los procesos que tienen lugar cuando un sólido funde han ocupado la atención de los físicos durante muchos años. Lindemann fue quien primero sugirió que un sólido funde cuando la amplitud de las vibraciones de la red se hace lo bastante grande para vencer las fuerzas atractivas que la mantienen unida; en lenguaje algo más descriptivo, «al fundir, un sólido se agita haciéndose pedacitos». Con este punto de vista, Lindemann dedujo la fórmula

$$\frac{\mathcal{M} v^{2/3} \Theta^2}{T_F} = \text{const.}, \quad (10-3)$$

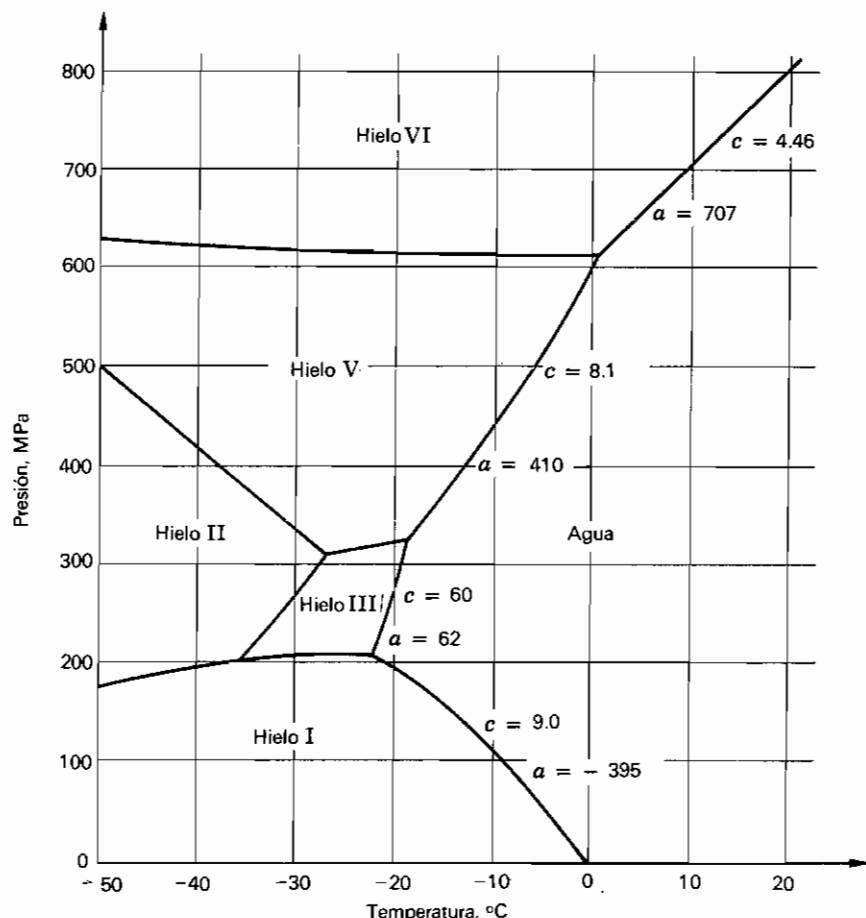


Figura 10.4. Diagrama de fases del agua con los parámetros de fusión del hielo I, III, V y VI.

siendo m y v el peso molecular y el volumen molar respectivamente, Θ la temperatura característica de Debye y T_F la temperatura de fusión. Esta relación se cumple bastante bien en el caso de muchos metales y no metales, pero algunos, de una u otra clase, se desvían radicalmente de la fórmula. Esto sugiere que el proceso de fusión no es exclusivamente una cuestión de vibraciones de la red. Se considera que también desempeñan un papel las dislocaciones y huecos de la red, así como las magnitudes que determinan la ley de fuerzas entre las moléculas, tanto del sólido como del líquido. Basándose en tales ideas, es posible dar un ligero fundamento teórico a la ecuación de Simon.

10.3. VAPORIZACION

El calor de vaporización de los líquidos, cuyo punto de ebullición normal se encuentra entre 250 y 550 K aproximadamente, se mide de ordinario

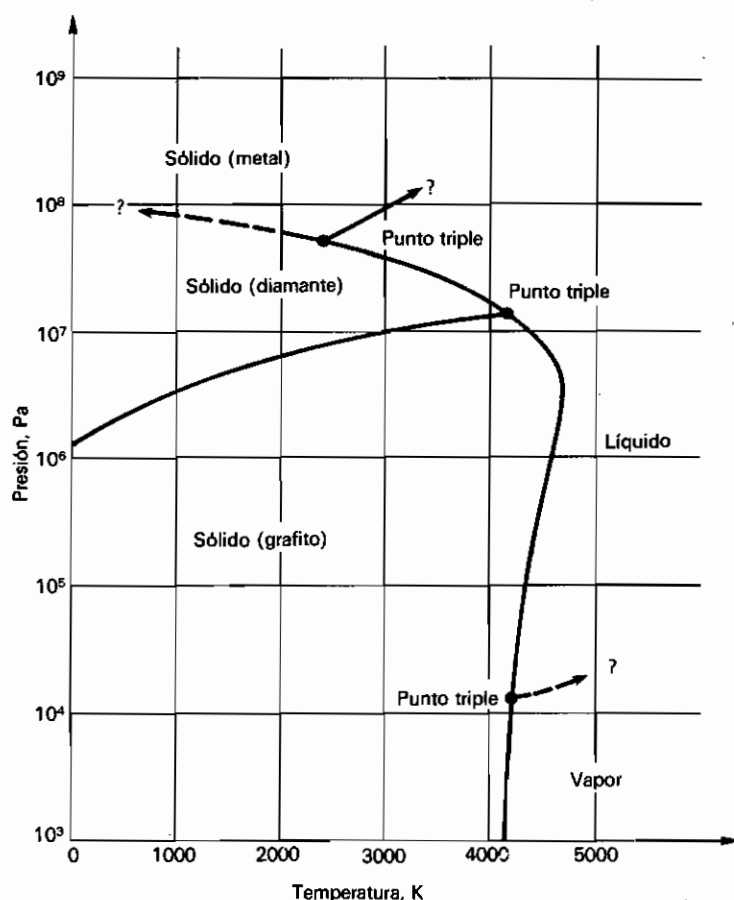


Figura 10.5. Diagrama de fases para el carbono.

directamente con un calorímetro semejante al representado en la Figura 10.6. La muestra L_2 líquida está contenida en un pequeño recipiente en el que se ha sumergido una bobina de calefacción R_2 . El recipiente está completamente rodeado por una envoltura que consiste en una mezcla de aire y vapor de otro líquido L_1 . Eligiendo un líquido L_1 adecuado y manteniéndolo en su punto de ebullición mediante la bobina de calefacción R_1 en presencia de aire a la presión adecuada, la temperatura de la envoltura podrá mantenerse igual a cualquier valor deseado. A esta temperatura elegida, el líquido L_2 está en equilibrio con su vapor. El pequeño recipiente que contiene L_2 comunica con otro recipiente exterior (no representado en la figura), que puede mantenerse a cualquier temperatura deseada mediante un dispositivo de calefacción o refrigeración controlado independientemente.

Si la temperatura del recipiente exterior se mantiene inferior a la de L_2 , se

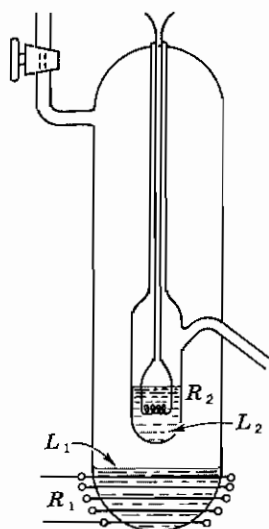


Figura 10.6. Aparato para la medida del calor de vaporización.

produce un gradiente de presión y destilará algo de L_2 . Haciendo circular una corriente I por la bobina de calefacción R_2 , la temperatura de L_2 se mantiene igual a la de su entorno y, por tanto, se suministra la energía necesaria para la vaporización. Por consiguiente, tiene lugar una destilación permanente de L_2 hacia el recipiente exterior, siendo suministrado el calor de vaporización por la bobina de calefacción R_2 y absorbido el calor de condensación por el entorno del recipiente exterior. Además, toda la energía suministrada por el calentador R_2 se utiliza para vaporizar L_2 , ya que no se producen pérdidas de calor entre el tubo interior y el entorno. En consecuencia, si en un tiempo τ se vaporizan n moles, el calor de vaporización por mol es

$$l_v = \frac{\mathcal{E}I\tau}{n}.$$

De mayor interés son los líquidos criogénicos con puntos de ebullición normales próximos e inferiores a 100 K. Para estos líquidos se precisan los datos que se encuentran en los manuales de ingeniería —es decir, presión, entropía, entalpía y volumen tanto del líquido como el vapor, ambos saturados, a temperaturas comprendidas entre los puntos triple y crítico—. Se dispone de algunas de estas tablas, y el calor de vaporización puede hallarse haciendo la diferencia $h''' - h''$. En la Tabla 10.3 se dan los datos de vaporización de algunos líquidos sencillos, obtenidos a partir de las tablas termodinámicas preparadas por Vargaftik. En la Figura 10.7 se ha representado el calor de vaporización l_v dividido por la temperatura crítica T_c en función de la magnitud $P(v''' - v'')/T$, desde $0.5T_c$ hasta $0.98T_c$. Puede observarse que los puntos correspondientes a los cinco gases están situados

Tabla 10.3. Datos de vaporización*

Sustancia	T, K	T/T _c	l _v , J/mol	l _v /T _c , J/mol · K	P, kPa	v'' - v', l/mol	P(v''' - v'')/T J/mol · K
N ₂ T _c = 126.25 K P _c = 3.396 MPa	63.15	0.500	5956	47.18	12.53	41.35	8.20
	77.35	0.613	5536	43.85	101.3	6.042	7.91
	94	0.745	4869	38.57	499.5	1.317	7.00
	104	0.824	4292	34.00	1016	0.624	6.10
	111	0.879	3754	29.73	1554	0.374	5.24
	116	0.919	3244	26.70	2047	0.251	4.43
	120	0.950	2681	21.24	2515	0.172	3.60
	124	0.982	1818	14.40	3057	0.097	2.39
Ar T _c = 150.86 K P _c = 4.898 MPa	83.78	0.555	6463	42.84	68.75	9.834	8.07
	87.29	0.579	6375	42.26	101.3	6.882	7.99
	106	0.703	5760	38.18	507.4	1.523	7.29
	117	0.776	5245	34.77	1022	0.758	6.62
	124	0.822	4825	31.98	1499	0.501	6.06
	130	0.862	4390	29.10	2020	0.352	5.47
	135	0.895	3950	26.18	2545	0.259	4.88
	139	0.921	3539	23.46	3032	0.198	4.32
CO T _c = 140.23 K P _c = 3.498 MPa	72.4	0.516	6429	45.85	30.4	19.047	8.00
	81.63	0.582	6040	43.07	101.3	6.325	7.85
	99	0.706	5124	36.54	506.5	1.304	6.67
	109	0.777	4490	32.02	1012	0.650	6.04
	115	0.820	4131	29.46	1418	0.450	5.55
	121	0.863	3522	25.12	2026	0.279	4.67
	126	0.899	2802	19.98	2532	0.185	3.72
	130	0.927	1990	14.19	3039	0.109	2.55

* Tomados de N. B. Vargaftik, *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*, Hemisphere Publishing Company, Washington, D.C., 1975.

sobre una recta, lo que induce a suponer que puntos similares para otros líquidos sencillos estarán situados sobre la misma recta. Mediante el término «sencillos» quiere significarse líquidos tales como Kr, Xe y O₂, cuyas moléculas carecen de momento dipolar (o es muy débil) y no se asocian en las fases líquida o vapor. Determinando la pendiente de la recta de la Figura 10.7, que vale 5.4, puede escribirse

$$\frac{l_v/T_c}{P(v''' - v'')/T} = 5.4 \quad \left(\text{para } 0.5 < \frac{T}{T_c} < 1 \right) \quad (10-4)$$

Esta relación puede considerarse como un principio de estados correspondientes. Sin embargo, en la forma presente es de utilidad limitada, dado que supone el conocimiento de muchas magnitudes. Interesa, por tanto, examinar

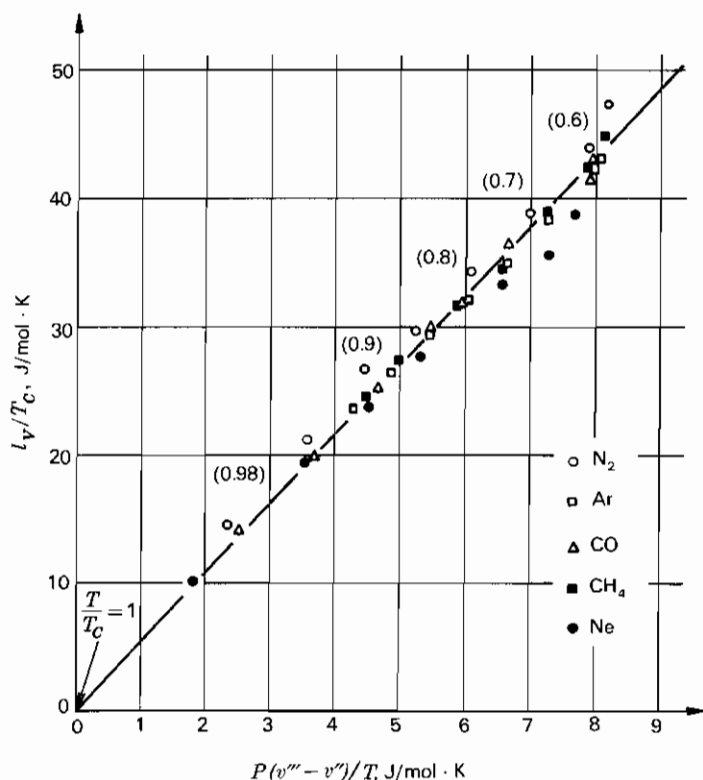


Figura 10.7. Principio de los estados correspondientes válido para temperaturas reducidas entre 0.5 y 1 aproximadamente.

las consecuencias de esta curiosa proporcionalidad. Comencemos por escribir la ecuación de Clapeyron en la forma

$$\frac{dP/P}{dT/T^2} = \frac{l_v}{P(v''' - v'')/T} = \frac{(l_v/T_c)T_c}{P(v''' - v'')/T}.$$

Observemos que el miembro de la derecha es igual a $5.4T_c$. La ecuación resultante,

$$\frac{dP}{P} = 5.4T_c \frac{dT}{T^2},$$

puede integrarse desde T hasta T_c y desde P hasta P_c , siempre que T/T_c no sea inferior a 0.5. Por tanto,

$$\ln \frac{P_c}{P} = 5.4T_c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right),$$

o sea,

$$\ln \frac{P}{P_c} = 5.4 \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \quad \left(\text{para } 0.5 < \frac{T}{T_c} < 1 \right). \quad (10-5)$$

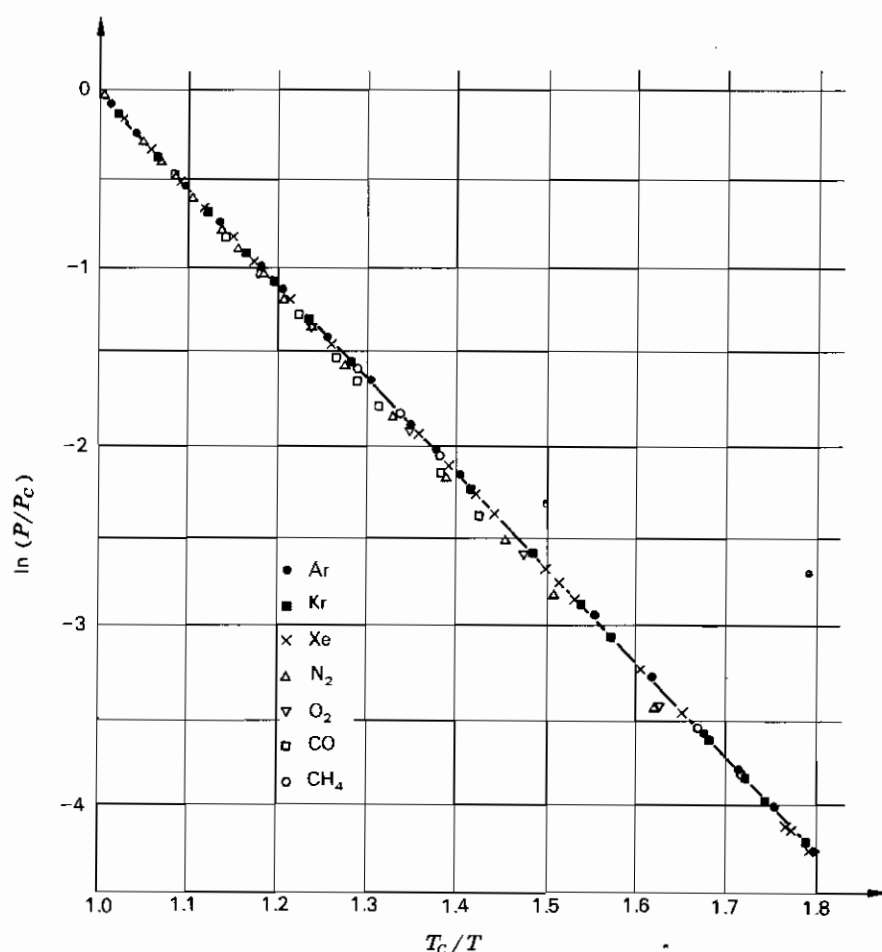


Figura 10.8. Principio de los estados correspondientes para líquidos sencillos. (E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, Interscience, 1967.)

La Ecuación (10-5) es el genuino *principio de estados correspondientes*, expresado en términos de temperatura y presión reducidas. Fue sugerido por primera vez por E. A. Guggenheim, quien representó el logaritmo de la presión de vapor reducida en función del recíproco de la temperatura reducida para siete líquidos sencillos, como indica la Figura 10.8. Se ve que los puntos se hallan sensiblemente sobre una línea recta cuya ecuación es

$$\ln \frac{P}{P_c} = 5.3 \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \quad \left(\text{para } 0.55 < \frac{T}{T_c} < 1 \right),$$

y que la coincidencia numérica con la Ecuación (10-5) es enteramente satisfactoria. Se concibe que aquellos líquidos cuyas moléculas tienen grandes momentos dipolares eléctricos y ejercen entre sí fuerzas fuera de lo común cumplan un principio de estados correspondientes con una constante numérica distinta.

Existe otra consecuencia interesante del principio de estados correspondientes, dada por la Ecuación (10-5), que se pone de manifiesto si nos limitamos a estudiar un *pequeño dominio de temperaturas* lo bastante alejadas del punto crítico, próximo, por ejemplo, al punto de ebullición, para que l_v pueda suponerse constante. En tal zona, v'' es despreciable frente a v''' , y la presión de vapor es lo bastante pequeña como para poder hacer $v''' = RT/P$ (gas ideal). En estas condiciones, la ecuación de Clapeyron se convierte en

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_v}{RT^2/P},$$

$$0 \quad \frac{l_v}{R} = - \frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{d \ln (P/P_C)}{d(1/T)}.$$

Si integramos esta ecuación sobre un pequeño intervalo de temperaturas alrededor de T_E , donde l_v tiene un valor constante l_{vE} , obtendremos

$$\ln \frac{P}{P_C} = \text{const.} - \frac{l_{vE}}{RT}. \quad (10-6)$$

Tabla 10.4. Calor de vaporización l_{vE}^* , en el punto de ebullición normal

Líquido	T_E , K	T_C , K	T_E/T_C	l_{vE} , KJ/kmol	l_{vE}/R , K	l_{vE}/RT_E
Ne	27.1	44.5	0.609	2112	254	9.4
N ₂	77.3	126	0.613	5583	671	8.7
CO	81.7	133	0.614	6051	728	8.9
F ₂	85.2	144	0.592	6046	727	8.5
Ar	87.3	151	0.578	6288	757	8.7
O ₂	90.2	154	0.586	6833	822	9.1
CH ₄	111	191	0.581	8797	1058	9.5
Kr	120	209	0.574	9812	1180	9.8
Xe	165	290	0.569	12 644	1521	9.2
C ₂ H ₄	175	283	0.601	14 680	1766	10.4
C ₂ H ₆	185	308	0.601	16 241	1953	10.6
HCl	188	325	0.578	16 183	1946	10.4
HBr	206	363	0.567	17 618	2119	10.3
Cl ₂	238	417	0.570	18 408	2214	9.3

* Tomado de Kuzman Raznjević, *Handbook of Thermodynamic Tables and Charts*, McGraw-Hill, Nueva York, 1976.

En la Tabla 10.4 figuran los puntos normales de ebullición de catorce líquidos sencillos junto a sus puntos críticos, y puede observarse que los puntos de ebullición normales reducidos, T_E/T_C , varían entre 0.57 y 0.61, dentro del dominio de validez del principio de estados correspondientes. Por consiguiente, comparando las Ecuaciones (10-5) y (10-6), se obtiene:

$$\frac{l_{VE}}{R} = 5.4T_C. \quad (10-7)$$

Utilizando los datos de la Tabla 10.4, se ha representado en la Figura 10.9 un gráfico de l_{VE}/R frente a T_C , hallándose de nuevo una recta para los catorce líquidos sencillos. La pendiente de dicha recta resulta ser 5.8, coincidiendo bastante con el valor esperado. (La coincidencia sería mucho mejor si sólo se consideraran los nueve primeros líquidos.)

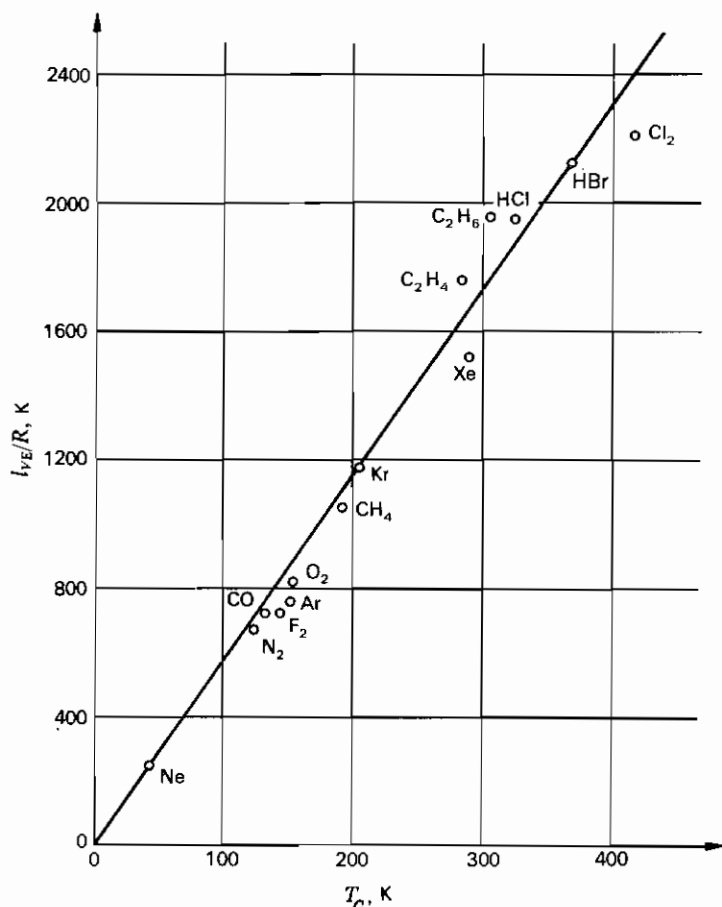


Figura 10.9. Principio de los estados correspondientes para el calor de vaporización de líquidos sencillos a temperaturas reducidas de 0.6 aproximadamente.

Dado que el punto de ebullición reducido de muchos líquidos es próximo a 0.6, la Ecuación (10-7) puede considerarse como un principio de estados correspondientes, con la siguiente expresión:

$$l_{VE} \left(\text{en } \frac{T}{T_C} \sim 0.6 \right) = 5.4RT_C.$$

Refiriéndonos a la Tabla 10.4, observemos que la razón dada en la última columna, correspondiente a la variación de entropía debida a la vaporización en el punto de ebullición normal, *no* es constante, sino que aumenta con T_E . Sin embargo, se trata de un pequeño aumento, de modo que tomando l_{VE}/RT igual a 9 se tiene una aproximación suficiente —se trata de una regla de tipo práctico, conocida como *regla de Trouton*, útil en aquellos casos en que se desconoce T_C .

10.4. SUBLIMACION; ECUACION DE KIRCHHOFF

La ecuación de Clapeyron aplicada a la sublimación es

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_s}{T(v''' - v')},$$

siendo v''' el volumen molar de vapor y v' el del sólido. De ordinario, la sublimación tiene lugar a baja presión, por lo que el vapor puede considerarse gas ideal, de modo que

$$v''' \approx \frac{RT}{P}.$$

Dado que P es pequeña, v''' es grande —de hecho tan grande que el volumen molar del sólido v' puede despreciarse, o sea,

$$v''' - v' \approx v'''.$$

Entonces la ecuación de Clapeyron se escribe

$$\begin{aligned} l_s &= R \frac{dP/P}{dT/T^2} \\ &= -R \frac{d \ln P}{d(1/T)} \\ &= -2.30R \frac{d \log P}{d(1/T)}, \end{aligned}$$

en la cual se puede observar que l_s es igual a $-2.30R$ veces la pendiente de la curva obtenida cuando el $\log P$ se representa en función de $1/T$. Las

presiones de vapor de los sólidos sólo se miden de ordinario en un pequeño intervalo de temperatura. Dentro de este intervalo, el gráfico de $\log P$ frente a $1/T$ es prácticamente una línea recta, o sea,

$$\log P = -\frac{\text{const.}}{T} + \text{const.}$$

Por ejemplo, en el intervalo entre 700 y 739 K, la presión de vapor del magnesio satisface con bastante precisión la ecuación

$$\log P = -\frac{7527}{T} + 8.589.$$

En el caso del cinc, entre 575 y 630 K, la presión de vapor viene dada por

$$\log P = -\frac{6787}{T} + 8.972.$$

Por consiguiente, de 700 a 739 K el calor de sublimación del magnesio es $2.30R \times 7527 = 144$ kJ/mol; para el cinc, entre 575 y 630 K, $l_s = 2.30R \times 6787 = 130$ kJ/mol. A otras temperaturas el calor de sublimación es distinto. Si se dispusiera de datos fiables acerca de la presión de vapor en otros intervalos de temperatura, podría obtenerse la variación de l_s con la temperatura. Sin embargo, esto resulta en general imposible porque a bajas temperaturas la presión de vapor de un sólido es demasiado pequeña para ser medible. En las páginas que siguen deduciremos la *ecuación de Kirchhoff*, que da el calor de sublimación a cualquier temperatura deseada.

Un cambio infinitesimal de la entalpía molar entre dos estados de equilibrio de un sistema químico viene dado por

$$dh = T ds + v dP.$$

Introduciendo la segunda ecuación $T dS$, obtenemos

$$\begin{aligned} dh &= c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \\ &= c_p dT + v(1 - \beta T) dP. \end{aligned}$$

Un cambio finito de entalpía entre los dos estados $P_i T_i$ y $P_f T_f$ es

$$h_f - h_i = \int_i^f c_p dT + \int_i^f v(1 - \beta T) dP.$$

Apliquemos esta ecuación a un sólido cuyo estado inicial i' es el de presión nula y temperatura del cero absoluto y cuyo estado final f' es de sólido

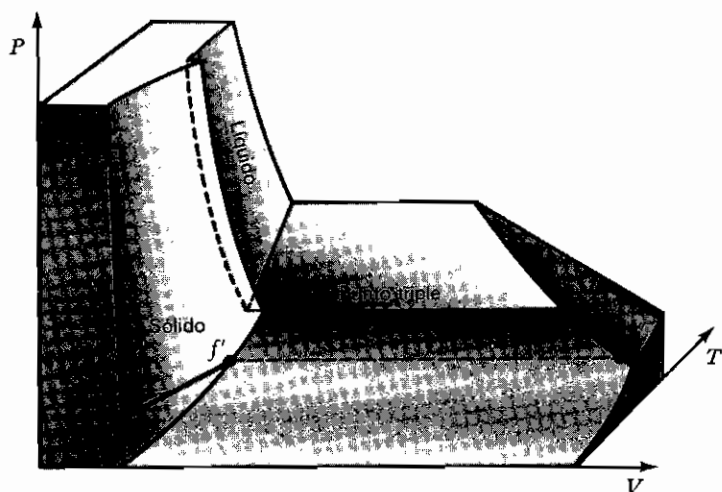


Figura 10.10. Parte de una superficie PVT por debajo del punto triple.

saturado (sólido próximo a sublimar) representado por un punto sobre la curva de sólido saturado por debajo del punto triple. En la Figura 10.10 se indican estos dos estados sobre una superficie PVT . Para calcular el cambio de entalpía desde i' a f' , podemos integrar a lo largo de cualquier recorrido reversible desde i' a f' . El recorrido más conveniente es el representado por los dos pasos $i' \rightarrow A$ y $A \rightarrow f'$, siendo el primero isotérmico en el cero absoluto y el segundo isobárico a presión P . Designando la entalpía final por h' y la inicial por h'_0 ,

$$\begin{aligned} h' - h'_0 &= \int_{i'}^A v(1 - \beta T) dP + \int_A^{f'} c_P dT \\ &= \int_0^P v' dP + \int_0^T c'_P dT, \end{aligned}$$

siendo v' el volumen molar del sólido en el cero absoluto y c'_P la capacidad calorífica molar a presión constante P . Ahora bien, la presión en todos los puntos de la curva de sublimación es muy pequeña para la mayoría de los sólidos. Por ejemplo, para el hielo ordinario oscila entre 0 y 650 Pa; para cadmio, de 0 a 15 Pa. Por consiguiente, si limitamos la aplicación de esta fórmula a sólidos a temperaturas en las que la presión de vapor es muy pequeña, podemos prescindir del término $\int_0^P v' dP$, y

$$h' = \int_0^T c'_P dT + h'_0. \quad (10-8)$$

Dado que para un sólido c_p' no varía apreciablemente con la presión, en la integral anterior se puede utilizar el valor de c_p' a la presión atmosférica.

La entalpía del vapor saturado, indicado por el punto f''' en la Figura 10.10, puede calcularse basándonos en la hipótesis de que el vapor saturado a baja presión se comporta como un gas ideal. Volviendo a la ecuación general $c_p = (\partial h / \partial T)_p$ y recordando que la entalpía de un gas ideal sólo es función de la temperatura, tenemos

$$dh''' = c_p''' dT.$$

Integrando desde el cero absoluto hasta T , resulta

$$h''' = \int_0^T c_p''' dT + h_0''', \quad (10-9)$$

siendo h_0''' la entalpía molar del vapor saturado en el cero absoluto.

Consideremos ahora la sublimación reversible de 1 mol de sólido a la temperatura T y presión P correspondiente a la transición de f' a f''' en la Figura 10.10. Tenemos

$$\begin{aligned} l_s &= h''' - h' \\ &= \int_0^T c_p''' dT - \int_0^T c_p' dT + h_0''' - h_0'. \end{aligned}$$

Dado que ambas integrales tienden a anularse al tender T a cero, se deduce que

$$l_s \rightarrow h_0''' - h_0' \quad \text{si } T \rightarrow 0,$$

y $h_0''' - h_0'$ es el calor de sublimación en el cero absoluto, que se designa por l_0 . Por tanto,

$$l_s = \int_0^T c_p''' dT - \int_0^T c_p' dT + l_0. \quad (10-10)$$

Esta ecuación se conoce como *ecuación de Kirchhoff*. Es tan sólo una ecuación aproximada sujeta a las condiciones de que la presión sea baja y que el vapor saturado se comporte como gas ideal.

10.5. CONSTANTE DE LA PRESION DE VAPOR

Si se admite que el vapor en equilibrio con un sólido se comporta como gas ideal y el volumen del sólido es despreciable comparado con el del vapor, la ecuación de Clapeyron se convierte en

$$\frac{dP}{P} = \frac{l_s}{RT^2} dT.$$

Si, además de estas hipótesis, suponemos que la presión de vapor es muy pequeña, podemos usar la ecuación de Kirchhoff. Así,

$$l_s = l_0 + \int_0^T c_p''' dT - \int_0^T c_p' dT.$$

La capacidad calorífica molar de un gas ideal puede representarse como suma de un término constante y un término función de la temperatura. Así,

$$c_p''' = c_0''' + c_i''', \quad (10-11)$$

siendo c_0''' igual a $\frac{5}{2}R$ para todos los gases monoatómicos e igual a $\frac{7}{2}R$ para todos los gases diatómicos excepto el hidrógeno. El término c_i''' es debido a los grados de libertad internos del vapor; tiene la propiedad de tender rápidamente a anularse cuando T tiende a cero o cuando el gas es monoatómico. Por consiguiente, la ecuación de Kirchhoff puede escribirse

$$l_s = l_0 + c_0'''T + \int_0^T c_i''' dT - \int_0^T c_p' dT;$$

y, después de sustituir en la ecuación de Clapeyron, resulta

$$\frac{dP}{P} = \frac{l_0}{RT^2} dT + \frac{c_0'''}{RT} dT + \frac{\int_0^T c_i''' dT}{RT^2} dT - \frac{\int_0^T c_p' dT}{RT^2} dT.$$

Integrando esta ecuación se obtiene, finalmente,

$$\ln P = -\frac{l_0}{RT} + \frac{c_0'''}{R} \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\int_0^T c_i''' dT}{T^2} dT - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\int_0^T c_p' dT}{T^2} dT + i,$$

(10-12)

siendo i una constante de integración. Esta relación no es rigurosa, pero es lo bastante precisa para utilizarla conjuntamente con los resultados experimentales de las mediciones de presión de vapor de sólidos. Tales mediciones vienen afectadas, de ordinario, por errores mucho mayores que los derivados de las hipótesis simplificadoras introducidas en la deducción.

Si el vapor en equilibrio con un sólido es monoatómico, c_0''' vale $\frac{5}{2}R$ y c_i''' es nulo. Entonces la ecuación de la curva de sublimación es

$$\ln P = -\frac{l_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\int_0^T c_p' dT}{T^2} dT + i. \quad (10-13)$$

Pasando a logaritmos decimales y expresando la presión en atmósferas, se tiene

$$\log P = -\frac{l_0}{2.30RT} + \frac{5}{2} \log T - \frac{1}{2.30R} \int_0^T \frac{\int_0^T c_p' dT}{T^2} dT + \frac{i}{2.30} - \log 1\,013\,250.$$

Los dos últimos términos reciben el nombre de *constante práctica de la presión de vapor i'*. Así,

$$\begin{aligned} i' &= \frac{i}{2.30} - \log 1.013.250 \\ &= \frac{i}{2.30} - 6.0052. \end{aligned}$$

Finalmente, expresando la presión en milímetros, introduciendo los valores numéricos

$$2.30R = 19.1 \text{ J/mol} \cdot \text{deg}$$

$$\text{y} \quad \log 760 = 2.881,$$

y haciendo

$$B = \frac{1}{2.30R} \int_0^T \frac{\int_0^T c_p' dT}{T^2} dT,$$

la ecuación toma la forma

$$\log P = -\frac{l_0}{19.1T} + \frac{5}{2} \log T - B + i' + 2.881.$$

Esta es la forma en la cual la ecuación resulta más útil al físico o al químico en el laboratorio.

La ecuación de sublimación se utiliza de dos modos: (1) para obtener medidas experimentales de la constante de presión de vapor i' , (2) para calcular la presión de vapor de una sustancia a temperaturas a las cuales P es demasiado pequeña para ser medida. En ambos casos la integral B debe calcularse tomando como base las medidas experimentales de c_p' , o bien los valores teóricos de c_p' . Para hacerlo se representa c_p' en función de T desde el cero absoluto hasta una temperatura tan alta como sea necesario. Por integración numérica se obtiene el área comprendida bajo la curva para distintos valores de T , y así tenemos la variación de $\int_0^T c_p' dT$ con la temperatura. Estos valores se dividen por T^2 y se representan en otro gráfico en función de T . El área comprendida bajo esta nueva curva para distintos valores de T proporciona, finalmente, la variación de B con la temperatura.

Tabla 10.5. Datos para la determinación de i' del cadmio

T, K	$\log P$	$\frac{5}{2} \log T$	B	$\log P - \frac{5}{2} \log T + B$	$1/T$
360	-7.44	6.38	1.82	-12.00	0.00278
380	-6.57	6.45	1.88	-11.14	0.00263
400	-5.80	6.50	1.94	-10.36	0.00250
450	-4.17	6.63	2.08	- 8.72	0.00222
500	-2.86	6.75	2.20	- 7.41	0.00200
550	-1.77	6.85	2.32	- 6.30	0.00182
594	-0.99	6.94	2.41	- 5.52	0.00168

Si existen medidas de la presión de vapor en un amplio intervalo de temperatura, se representa el valor numérico de $\log P - \frac{5}{2} \log T + B$ en función de $1/T$. Dado que

$$\log P - \frac{5}{2} \log T + B = -\frac{l_0}{19.1} \frac{1}{T} + i' + 2.881,$$

la gráfica resultante es una línea recta cuyos parámetros son:

$$\text{Pendiente} = -\frac{l_0}{19.1},$$

y Ordenada en el origen = $i' + 2.881$.

En la Tabla 10.5 figuran los datos para el cadmio. Las medidas de la presión de vapor fueron realizadas por Egerton y Raleigh, y las de B por Lange y Simon. A partir de la Figura 10.11 se encuentra que l_0 vale 112 kJ/mol e i' es igual a 1.50.

10.6. MEDIDA DE LA PRESION DE VAPOR

La determinación del calor de sublimación l_0 en el cero absoluto y de la constante i' de presión de vapor exige medidas precisas de la presión de vapor de los sólidos. En la Sección 10.3 se vio que el método más conveniente para determinar el calor de vaporización de un líquido también requiere la medida de la presión de vapor. No es de extrañar, pues, que tales mediciones hayan ocupado durante muchos años la atención de físicos y químicos y que todavía constituyan una rama muy activa de la termodinámica moderna. Consideremos algunos de los métodos comúnmente utilizados:

1. *Método estático.* Cuando la presión de vapor se halla dentro del intervalo comprendido entre 10^{-3} y 10^3 mm Hg (10^{-1} a 10^5 Pa), aproximadamente, el recipiente que contiene el sólido o líquido se conecta a un

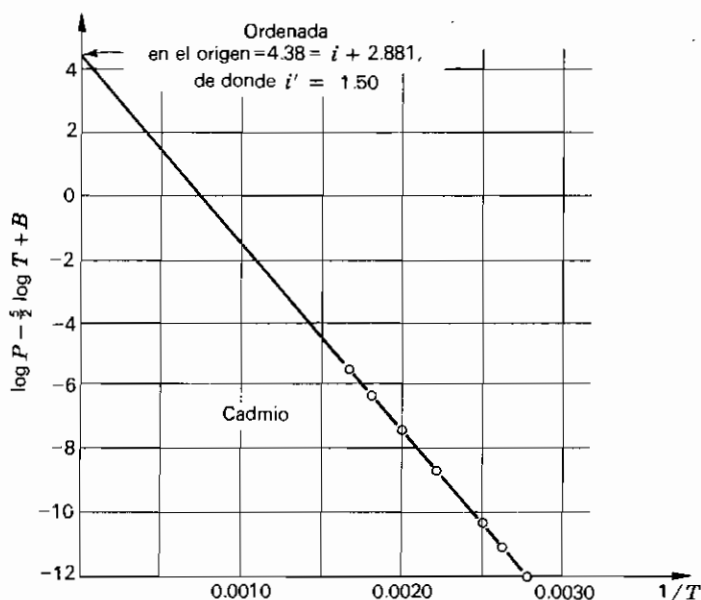


Figura 10.11. Gráfica para la determinación de la constante de presión de vapor del cadmio.

manómetro de columna líquida, y la presión se obtiene directamente. Hay al menos doce manómetros más sensibles (por ejemplo, manómetros de McLeod y de Bourdon, de hilo caliente, de ionización), que permiten medir presiones inferiores de hasta 10^{-8} mm Hg (10^{-6} Pa). El método estático es muy adecuado para líquidos, pero a menudo es de escasa utilidad para medir la presión de vapor de sólidos de elevado punto de fusión.

2. *Método de evaporación de Langmuir.* Se pesa cuidadosamente el sólido cuya presión de vapor se va a medir y se determina su superficie A . Luego se coloca en un recinto en el que se ha hecho el vacío y se lleva a la temperatura deseada. Se evapora a velocidad constante, extrayéndose el vapor. Se admite la hipótesis de que la velocidad de evaporación es igual a la velocidad con que las moléculas chocarían con el sólido si existiera equilibrio entre éste y su vapor. En el Capítulo 5 (Prob. 5.5e) se demostró que esta velocidad es igual a $P/\sqrt{2\pi mkT}$; por tanto, la velocidad de pérdida de masa por unidad de superficie \dot{M}/A es

$$\frac{\dot{M}}{A} = P \sqrt{\frac{m}{2\pi RT}} \quad \text{o} \quad P = \frac{\dot{M}}{A} \sqrt{\frac{2\pi RT}{m}},$$

siendo m el peso molecular. Este método es muy utilizado cuando la sustancia es un alambre de elevado punto de fusión.

3. *Método de efusión de Knudsen.* Es una variante del método de Langmuir en la cual no es preciso determinar el peso ni la superficie del sólido. En su lugar se deja que el vapor producido pase a través de una abertura de área conocida y luego condense en una trampilla fría. La medida de la masa del vapor condensado al cabo de cierto intervalo de tiempo proporciona la magnitud \dot{M} .

Hay muchos y muy ingeniosos métodos basados en la absorción óptica, en el giro de la dirección de vibración de la luz polarizada linealmente en la medida de la radiactividad, en el intercambio de isótopos, etc., pero sólo interesan a los investigadores de este campo. Ninguno de los métodos es tan sencillo como pretende, y todos están sujetos a errores que pueden llegar al 5 o 10 por 100. El excelente libro de A. N. Nesmeyanov (*Vapor Pressure of the Chemical Elements*, Academic Press, Nueva York, 1963) proporciona información crítica de gran número de trabajos, junto con extensas tablas.

La variación completa de la presión de vapor con la temperatura exige una fórmula con cuatro constantes ajustables. Se han sugerido muchas fórmulas, pero la que Nesmeyanov considera más satisfactoria es

$$\log P = A - \frac{B}{T} + CT + D \log T. \quad (10-14)$$

Su libro contiene valores de las constantes y de l_0 .

Se ha encontrado una curiosa relación entre l_0 y el límite de la razón c_v/β cuando $T \rightarrow 0$. En la Tabla 10.6 se dan valores de estas dos magnitudes para 20 elementos metálicos. El gráfico de la Figura 10.12 demuestra que

$$l_0 \approx \frac{3}{5} \left(\frac{c_v}{\beta} \right)_0. \quad (10-15)$$

Tabla 10.6. Razón capacidad calorífica/dilatación y calor de sublimación de algunos metales

$[(c_v/\beta)_0]$ es debido a R. K. Kirby; l_0 es debido a A. M. Nesmeyanov]

Metal	$(c_v/\beta)_0$, kJ/mol	l_0 , kJ/mol	Metal	$(c_v/\beta)_0$, kJ/mol	l_0 , kJ/mol
Ag	470	284	Na	120	108
Al	374	312	Nb	1150	722
Au	632	367	Pb	332	197
Be	513	321	Pd	725	382
Cd	302	112	Pt	964	555
Cu	500	338	Sn	507	302
In	343	238	Ta	1280	780
Fe	700	436	Th	835	470
Li	177	160	Ti	943	472
Mg	340	146	Zn	288	131

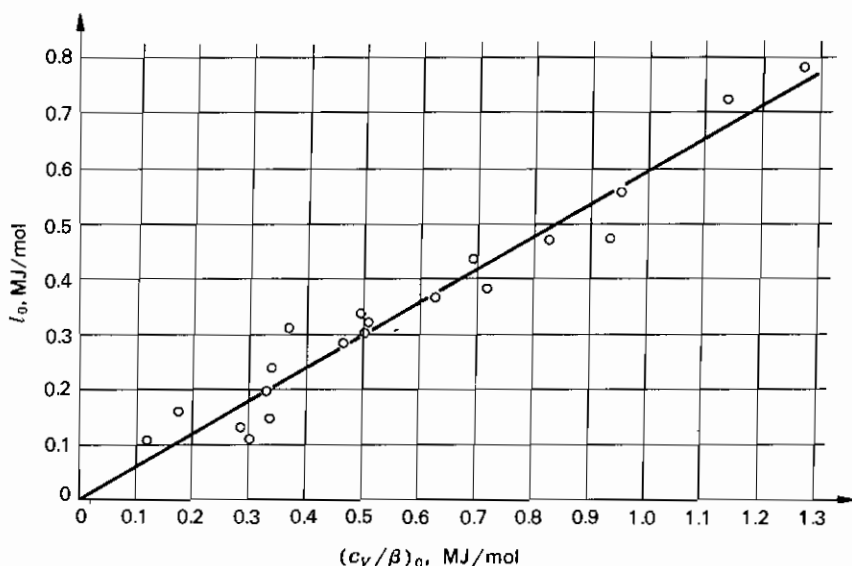


Figura 10.12. El calor de sublimación en el cero absoluto es proporcional a $(c_v/\beta)_0$.

PROBLEMAS

10.1. Dióxido de carbono líquido, saturado, a una temperatura de 293 K y una presión de 5.72×10^6 Pa experimenta un estrangulamiento hasta la presión de 1.01×10^5 Pa. La temperatura de la mezcla resultante de sólido y vapor es 195 K. ¿Qué fracción se ha vaporizado? (La entalpía del líquido saturado en el estado inicial es 24 200 J/mol y la del sólido saturado en el estado final es 6750 J/mol. El calor de sublimación en el estado final a 25 100 J/mol.)

10.2. Demostrar que, durante un cambio de fase de primer orden, (a) la entropía de todo el sistema es una función lineal del volumen total y (b) el cambio de energía viene dado por

$$\Delta U = L \left(1 - \frac{d \ln T}{d \ln P} \right).$$

10.3. Cuando se funde plomo a la presión atmosférica, el punto de fusión es 600 K, la densidad disminuye de 11.01 a 10.65 g/cm³, y el calor latente de fusión es 24.5 J/g. ¿Cuál es el punto de fusión a la presión de 1.01×10^7 Pa?

10.4. Un resistente recipiente de acero está completamente lleno de agua en su punto de solidificación (P_i, T_i). Manteniendo el volumen constante se reduce la temperatura a T_f , elevándose la presión a P_f .

(a) Demostrar que la fracción y de agua que solidifica es

$$y = \frac{v_f'' - v_i''}{v_f'' - v_f'}.$$

(b) Enunciar explícitamente las hipótesis simplificadoras que deben hacerse para poder escribir

$$y = \frac{v''[\beta''(T_f - T_i) - \kappa''(P_f - P_i)]}{v_f'' - v_f'}.$$

(c) Calcular y para $i=0^\circ\text{C}$, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$; $f=-5^\circ\text{C}$, $5.98 \times 10^7 \text{ Pa}$; $\beta''=-67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\kappa''=12.04 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$; $v_f''-v_f'=-1.02 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$.

10.5. (a) Demostrar que, para una sola fase,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s = \frac{c_p}{Tv\beta}.$$

(b) Calcular $(\partial P/\partial T)_s$ para el hielo a -3°C , siendo $c_p=2.01 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$, $v=1.09 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ y $\beta=1.58 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

(c) Se tiene hielo inicialmente a -3°C y $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$. Se aumenta la presión adiabáticamente hasta que el hielo alcanza el punto de fusión. ¿Cuáles son la temperatura y la presión de este punto? [Indicación: ¿En qué punto corta una recta cuya pendiente es $(\partial P/\partial T)_s$ a otra recta cuya pendiente es la de la curva de fusión, $-1.35 \times 10^7 \text{ Pa/K}$?]

10.6. La Figura P10.1 representa una superficie termodinámica, correspondiente al agua, vista a lo largo del eje de temperaturas. Consideremos 1 kg de hielo en el estado i ($P_i=1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_i=273 \text{ K}$). Si el hielo experimenta una compresión isoentrópica hasta el estado f :

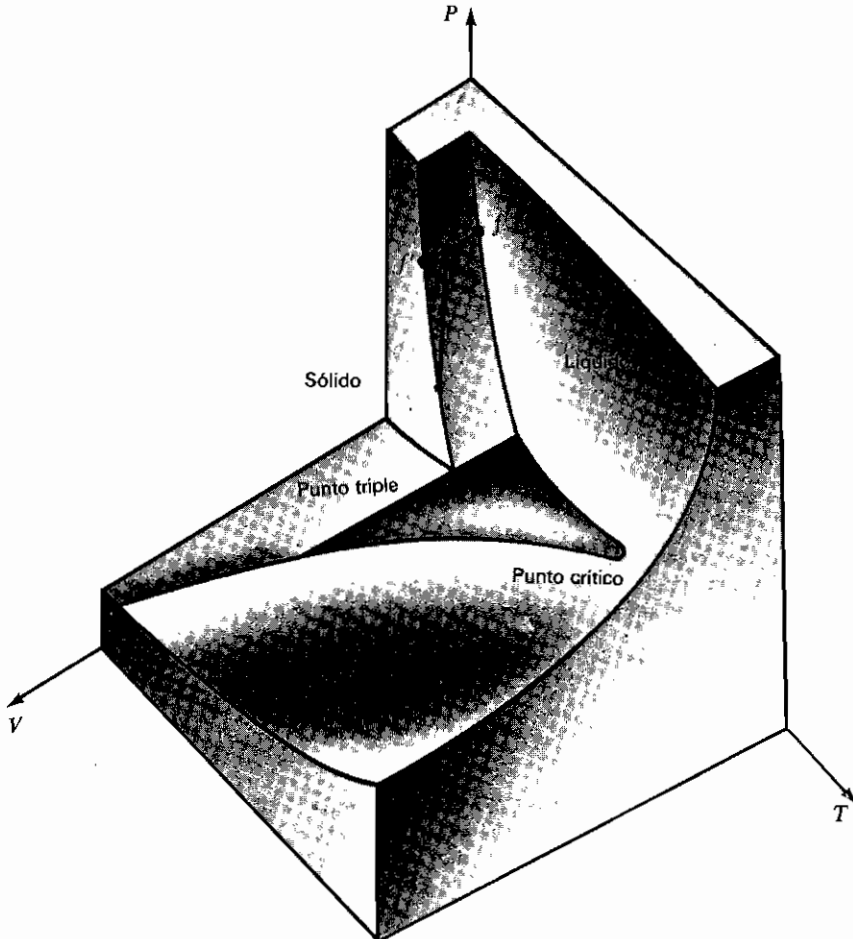


Figura P10.1.

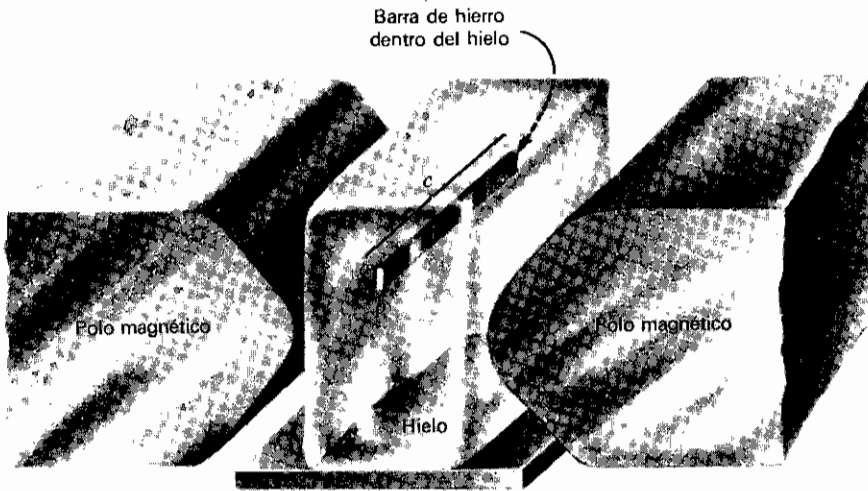


Figura P10.2.

(a) ¿Por qué está el estado f en la región de mezcla? En otras palabras, ¿por qué se funde parte del hielo?

(b) Demostrar que la fracción x de hielo que funde viene dada por

$$x = \frac{s'_f - s'_i}{s'_f - s_f}.$$

(c) Enunciar explícitamente las hipótesis simplificadoras que deben hacerse para poder escribir

$$x = - \frac{c'_p(T_f - T_i) - T_f v' \beta' (P_f - P_i)}{(l_F)_f}.$$

(d) Calcular x cuando $T_f = 272 \text{ K}$, $P_f = 1.35 \times 10^7 \text{ Pa}$, $c'_p = 2.01 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$, $v' = 1.09 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, $\beta' = 1.58 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $(l_F)_f = 331 \text{ kJ/kg}$.

10.7. Una barra de acero en forma de paralelepípedo rectangular, de altura a y anchura b , está embutida dentro de un bloque de hielo como indica la Figura P10.2. Mediante un campo magnético exterior, se ejerce sobre la barra una fuerza constante \mathcal{F} hacia abajo. Todo el sistema está a 0°C .

(a) Demostrar que la *disminución* de temperatura del hielo situado inmediatamente debajo de la barra es

$$\Delta T = \frac{\mathcal{F} T (v' - v'')}{b c l_F}.$$

(b) Debajo de la barra se funde el hielo (Prob. 10.6), y toda el agua así formada pasa a la parte superior de la barra, donde se congela de nuevo. Este fenómeno se denomina *rehielo*. Por consiguiente, se libera calor encima de la barra, calor que es conducido a través del metal y de la capa de agua situada debajo de éste, y es absorbido por el hielo que se halla bajo dicha capa de agua. Demostrar que la velocidad con la que se hunde la barra en el hielo es

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{U' T (v' - v'') \mathcal{F}}{\rho l_F^2 b c},$$

siendo U' el coeficiente global de transmisión de calor en el recorrido mixto formado por el metal y la capa de agua. U' viene dado por

$$\frac{1}{U'} = \frac{x_m}{K_m} + \frac{x_w}{K_w},$$

en donde x_m y x_w son los espesores del metal y de la capa de agua, respectivamente, y K_m y K_w sus respectivas conductividades térmicas.

(c) Suponiendo que la capa de agua tiene un espesor aproximado de 10^{-5} m y una conductividad térmica de $0.6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, y la barra tenga una longitud de 0.1 m, con a y b iguales cada una a 10^{-3} m. ¿Con qué velocidad descenderá la barra si $\mathcal{F} = 10^2 \text{ N}$? (La conductividad térmica del acero es $60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$.)

10.8. En la tabla adjunta se dan algunas de las propiedades del agua líquida y del vapor de agua saturados en las proximidades del punto crítico

T , K	P , 10^5 Pa	v'' , $10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$	v''' , $10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$	h'' , kJ/kg	h''' , kJ/kg
473	15.551	1.1565	127.14	852.4	2791.4
523	39.776	1.2513	50.02	1085.8	2799.5
573	85.917	1.4041	21.62	1345.4	2748.4
623	165.37	1.7407	8.822	1672.9	2566.1
647	221.145	3.147	3.147	2095.2	2095.2

Representar l_v/T_c vs. $(Pv''' - v'')/T$, determinar la pendiente de la gráfica y compararla con la de la Figura 10.7.

10.9. En la Figura P10.3 se indican sobre un diagrama ST varios ejemplos de dos cambios de fase próximos —una a (T, P) y otra a $(T + dT, P + dP)$ —. La capacidad calorífica a saturación constante se define como

$$c_{\text{sat}}^{(i)} = T \frac{ds^{(i)}}{dT},$$

y

$$c_{\text{sat}}^{(f)} = T \frac{ds^{(f)}}{dT}.$$

Mostrar que:

$$(a) \quad \frac{dl}{dT} - \frac{l}{T} = c_{\text{sat}}^{(f)} - c_{\text{sat}}^{(i)}.$$

$$(b) \quad c_{\text{sat}} = c_p - T v \beta \frac{dP}{dT}.$$

$$(c) \quad \frac{dl}{dT} = c_p^{(f)} - c_p^{(i)} + l \left(\frac{1}{T} - \frac{(v\beta)^{(f)} - (v\beta)^{(i)}}{v^{(f)} - v^{(i)}} \right).$$

10.10. Consideremos dos vaporizaciones próximas —una a (T, P) y otra a $(T + dT, P + dP)$ —. Suponiendo que $v''' \gg v''$ y $v''' = RT/P$, demostrar que el coeficiente de dilatación a saturación constante para el vapor es

$$\frac{1}{v'''} \left(\frac{dv'''}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{l_v}{RT} \right).$$

10.11. Utilizando la ecuación de estado de van der Waals

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

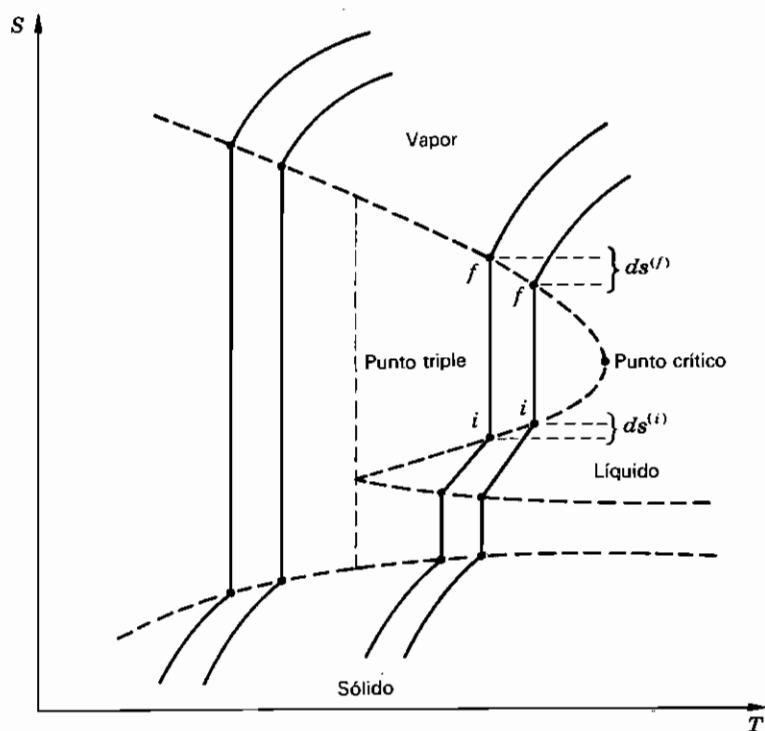


Figura P10.3.

demostrar que

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR},$$

y calcular $RT_c/P_c v_c$.

10.12. Utilizando la ecuación de estado de Dieterici

$$P = \frac{RT}{v-b} e^{-a/RTv},$$

demostrar que

$$P_c = \frac{a}{4e^2 b^2}, \quad v_c = 2b, \quad T_c = \frac{a}{4Rb},$$

y calcular $RT_c/P_c v_c$.

10.13. Los cristales de yodo tienen un peso atómico de 127 kg/kmol y un calor específico de 0.197 kJ/kg·K. El vapor de yodo puede suponerse gas ideal monoatómico con c_p constante. A 301 K, la presión de vapor es 51.5 N/m²; a 299 K es 43.5 N/m². Calcular el calor latente de sublimación (a) a 300 K, (b) en el cero absoluto y (c) a 200 K.

10.14. El calor de sublimación del cinc a 600 K resulta ser 130 kJ/mol. La capacidad calorífica del cinc sólido es tal que

$$\int_0^{600} c_p' dT = 13\,800 \text{ J/mol},$$

y B a 600 K es 1.96. La presión de vapor del cinc a 600 K es 4.67×10^{-3} mm Hg. Suponiendo que el vapor del cinc se comporta como gas ideal, calcular (a) el calor de sublimación en el cero absoluto y (b) la constante de presión de vapor.

10.15. La presión de vapor en Pa del amoníaco sólido viene dada por $\ln P = 27.92 - 3754/T$ y la del amoníaco líquido por $\ln P = 24.38 - 3063/T$.

(a) ¿Cuál es la temperatura del punto triple?

(b) ¿Cuáles son los tres calores latentes en el punto triple?

10.16. El punto triple del hidrógeno es $T_{PT} = 14$ K. La densidad del H_2 sólido en tal punto es 81 kg/m^3 ; la del H_2 líquido es 71 kg/m^3 . La presión de vapor del líquido viene dada por

$$\ln P(\text{atm}) \approx 6.8 - \frac{122}{T} - 0.3 \ln T,$$

y la temperatura de fusión por

$$T_f = 14 + \frac{P(\text{atm})}{33}.$$

(a) Calcular los tres calores latentes en el punto triple en función de T , con error menor del 5 por 100.

(b) Calcular la pendiente de la curva de presión de vapor del sólido en T_{PT} .

10.17. En el Problema 11.10 se demostrará que la intensidad I del haz atómico que sale por una estrecha rendija de un horno que contiene un sólido en equilibrio con su vapor a la temperatura T es

$$I = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}},$$

siendo m la masa atómica, k la constante de Boltzmann y P la presión de vapor. Si el calor latente molar es l , el volumen molar del sólido es despreciable y el vapor se comporta como gas ideal, demostrar que

$$\frac{1}{I} \frac{dI}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{l}{RT} - \frac{1}{2} \right).$$

SEGUNDA PARTE

APLICACION DE LOS CONCEPTOS BASICOS

MECANICA ESTADISTICA

11.1. PRINCIPIOS FUNDAMENTALES

Cuando se estudió la teoría cinética, en la Sección 5.10, se consideró que las moléculas de un gas ideal no podían ser totalmente independientes entre sí, pues no alcanzarían entonces una distribución de velocidades en equilibrio. Por tanto, se supuso que *tenían* lugar interacciones, aunque sólo durante los choques con otras moléculas y con las paredes. Para describir esta forma limitada de interacción nos referimos a las moléculas como «débilmente interactuantes» o «cuasi-independientes». El estudio de partículas fuertemente interactuantes sobrepasa el alcance del presente tratamiento.

Aparte de su cuasi-independencia, las moléculas de un gas ideal poseen otra característica. Son *indistinguibles*, debido a no estar localizadas en el espacio. En la Sección 5.10 se destacó el hecho de que las moléculas no tienen ni una posición ni una velocidad preferidas. Por el contrario, las partículas que ocupan las posiciones de la red regular de un cristal son distinguibles, pues vienen obligadas a oscilar alrededor de posiciones fijas; por consiguiente, una partícula puede distinguirse de sus vecinas por su posición. En el próximo capítulo se estudiará el tratamiento estadístico de un cristal ideal, considerado como un cierto número de partículas distinguibles, cuasi-independientes. En este capítulo limitaremos nuestra atención a las partículas indistinguibles y cuasi-independientes de un gas ideal.

Imaginemos que un gas ideal monoatómico se compone de N partículas, siendo N , como de ordinario, un gran número (por ejemplo, del orden de 10^{20}). Supongamos que el gas está contenido en un recinto cúbico cuya arista

tiene una longitud L , y sea ε la energía de cualquier partícula, en una primera etapa, enteramente igual a la energía cinética de traslación. En la dirección x

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 = \frac{(m\dot{x})^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m},$$

siendo p_x la componente x del momento lineal. Si suponemos que la partícula se mueve libremente en uno y otro sentido entre dos planos separados por una distancia L , la formulación más sencilla de la mecánica cuántica estipula que, en un ciclo completo (de una pared a otra y vuelta a la primera, o sea, una distancia total $2L$), el momento lineal constante p_x , multiplicado por el recorrido total $2L$, es igual a un entero n_x multiplicado por la constante h de Planck. Así,

$$p_x \cdot 2L = n_x h.$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación previa, se obtiene

$$\varepsilon_x = n_x^2 \frac{h^2}{8mL^2},$$

o sea,

$$n_x = \frac{L}{h} \sqrt{8m\varepsilon_x}.$$

Los valores permitidos para la energía cinética ε_x son *discretos*, correspondiendo a valores enteros de n_x ; pero cuando n_x varía en una unidad, el cambio correspondiente de ε_x es muy pequeño, puesto que n_x es extremadamente grande. Para ver que un valor típico de n_x es muy grande, consideremos una caja cúbica conteniendo helio gas a 300 K, y cuya arista mide, por ejemplo, 10 cm. Al final del Capítulo 5 [Ec. (5-22)] se demostró que la energía media de un gas ideal es $\frac{3}{2}kT$. Dado que una molécula tiene 3 grados de libertad, y no hay dirección preferente, se deduce que la energía media asociada a cada grado de libertad de traslación es $\frac{1}{2}kT$. Entonces,

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{1}{2}kT = \frac{1}{2} \times 1.4 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \times 300 \text{ K} \\ &= 2.1 \times 10^{-21} \text{ J},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}y \quad n_x &= \frac{0.1 \text{ m}}{6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} \sqrt{8 \times 6.6 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 2.1 \times 10^{-21} \text{ J}} \\ &= \frac{0.1 \times 10.5 \times 10^{-24}}{6.6 \times 10^{-34}} \\ &\approx 10^9.\end{aligned}$$

Por tanto, el cambio de energía cuando n_x varía en una unidad es tan pequeño que, para la mayoría de fines prácticos, puede suponerse que la

Tabla 11.1. $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 66$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n_x	8	1	1	7	1	4	7	4	1	5	5	4
n_y	1	8	1	4	7	1	1	7	4	5	4	5
n_z	1	1	8	1	4	7	4	1	7	4	5	5

energía varía de modo continuo. Esto será una ventaja más adelante, cuando resulte útil reemplazar una suma por una integral.

Teniendo en cuenta las tres componentes del momento lineal, obtenemos para la energía cinética total de una partícula

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (11-1)$$

La especificación de un entero para cada n_x , n_y y n_z determina el *estado cuántico* de una partícula. Todos los estados caracterizados por valores de n tales que $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \text{const.}$ tendrán la misma energía. Utilizando un ejemplo propuesto por Guggenheim*, los estados que corresponden a los valores de n_x , n_y y n_z de la Tabla 11.1 tienen todos la energía $\varepsilon = 66 h^2 / 8mL^2$. Hay doce estados cuánticos asociados al mismo *nivel de energía*, y se dice, en consecuencia, que la *degeneración* de este nivel de energía es 12. En cualquier caso real, $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ es un número enorme, de modo que la degeneración de un nivel de energía real es extremadamente grande.

Sin embargo, por próximos que puedan estar, hay un cierto número discreto de niveles de energía para las moléculas de un gas ideal. El problema fundamental de la mecánica estadística consiste en determinar, en el equilibrio, las *poblaciones* de estos niveles de energía —es decir, el número N_1 de partículas que tienen una energía ε_1 , el número N_2 que tienen ε_2 , etc.—. Es sencillo demostrar (véase Prob. 11.2) que el número de estados cuánticos g_i que corresponden a un nivel de energía i (la degeneración del nivel) es mucho mayor que el número de partículas que ocupan dicho nivel. Así,

$$g_i \gg N_i. \quad (11-2)$$

Por tanto, es muy poco probable que más de una partícula ocupe en un instante dado el mismo estado cuántico.

En un instante cualquiera, algunas partículas se mueven rápidamente y otras lentamente, de modo que las partículas están distribuidas entre un gran

* E. A. Guggenheim, *Boltzmann's Distribution Law*, Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1955.

número de estados cuánticos distintos. Con el transcurso del tiempo, las partículas chocan entre sí y con las paredes, o emiten y absorben fotones, de modo que cada partícula experimenta muchos cambios de un estado cuántico a otro. La hipótesis fundamental de la mecánica estadística es que *todos los estados cuánticos tienen la misma probabilidad de ser ocupados*. La probabilidad de que una partícula pueda encontrarse en un estado cuántico dado es igual para todos los estados.

Consideremos ahora las N_i partículas en cualquiera de los g_i estados cuánticos asociados a la energía ϵ_i . Una partícula cualquiera tendría g_i opciones para ocupar g_i estados cuánticos distintos. Una segunda partícula tendría las mismas g_i opciones, y así sucesivamente. El número total de modos según los cuales podrían distribuirse N_i partículas *distinguidas* entre g_i estados cuánticos sería, por consiguiente, $g_i^{N_i}$. Pero la magnitud $g_i^{N_i}$ es demasiado grande, ya que se cumple para partículas distinguibles tales como A , B y C , en la Figura 11.1. Esta figura muestra seis modos distintos según los cuales tres partículas distinguibles pueden ocupar los estados cuánticos 2, 7 y 13. Si las partículas carecieran de identidad, sólo habría un modo de ocupar estos estados cuánticos particulares. Esto es, se debe dividir por 6, que es $3!$. El número de permutaciones de N_i objetos distinguibles es $N_i!$. Si la magnitud $g_i^{N_i}$ se divide por este factor, la expresión resultante se cumplirá entonces para partículas indistinguibles. Por tanto,

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Número de modos según los cuales } N_i \\ \text{partículas indistinguibles pueden} \\ \text{distribuirse entre } g_i \text{ estados} \\ \text{cuánticos} \end{array} \right\} = \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (11-3)$$

Debe señalarse que, sólo para simplificar, se hizo la hipótesis de que las N partículas indistinguibles, cuasi-independientes, estaban contenidas dentro de una caja cúbica. Se podría haber escogido una caja paralelepípedica rectangular, en cuyo caso la Ecuación (11-3) no cambiaría.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	A					B						C			
	A					C						B			
	B					A						C			
	B					C						A			
	C					A						B			
	C					B						A			

Figura 11.1. Existen seis modos según los cuales tres partículas *distinguidas* A , B y C pueden ocupar tres estados cuánticos dados.

11.2. DISTRIBUCION DE EQUILIBRIO

Hemos visto que, en el caso de un gas ideal, hay muchos estados cuánticos que corresponden al mismo nivel de energía y que la degeneración de cada nivel es mucho mayor que el número de partículas que se encuentran en un instante dado en uno cualquiera de los niveles. La especificación, en cualquier instante, de que hay

N_1 partículas en el nivel de energía ε_1 , con degeneración g_1

N_2 partículas en el nivel de energía ε_2 , con degeneración g_2

· · · · ·
· · · · ·
· · · · ·

N_i partículas en el nivel de energía ε_i , con degeneración g_i

· · · · ·
· · · · ·
· · · · ·

en un recipiente de volumen V cuando el gas tiene un número total N de partículas y una energía U , constituye la descripción de un *macroestado* del gas. El número Ω de modos según los cuales puede alcanzarse este macroestado viene dado por un producto de términos del tipo de la Ecuación (11-3), o sea,

$$\Omega = \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2} \dots}{N_1! N_2! \dots} \quad (11-4)$$

La magnitud Ω se denomina *probabilidad termodinámica* de un macroestado particular. Esta magnitud recibe otros nombres, tales como *número de microestados* y *número de complexiones*. Cualquiera que sea su nombre, cuanto mayor es Ω , tanto mayor es la probabilidad de encontrar el sistema de N partículas en tal estado. Se admite que si V , N y U se mantienen constantes, *el estado de equilibrio del gas corresponderá a aquel macroestado para el cual Ω es máximo*. Por tanto, para hallar las poblaciones de niveles de energía correspondientes al equilibrio, deben encontrarse los valores de las distintas N que hacen máximo Ω o, más sencillamente, $\ln \Omega$.

Dado que $\ln \Omega$ contiene factoriales de grandes números, resulta cómodo utilizar la aproximación de Stirling, que puede deducirse del siguiente modo: el logaritmo natural de factorial de x es

$$\ln (x!) = \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln x.$$

Si dibujamos en un diagrama una serie de escalones, como se indica en la Figura 11.2, en donde se representan los enteros sobre el eje x y $\ln x$ sobre el

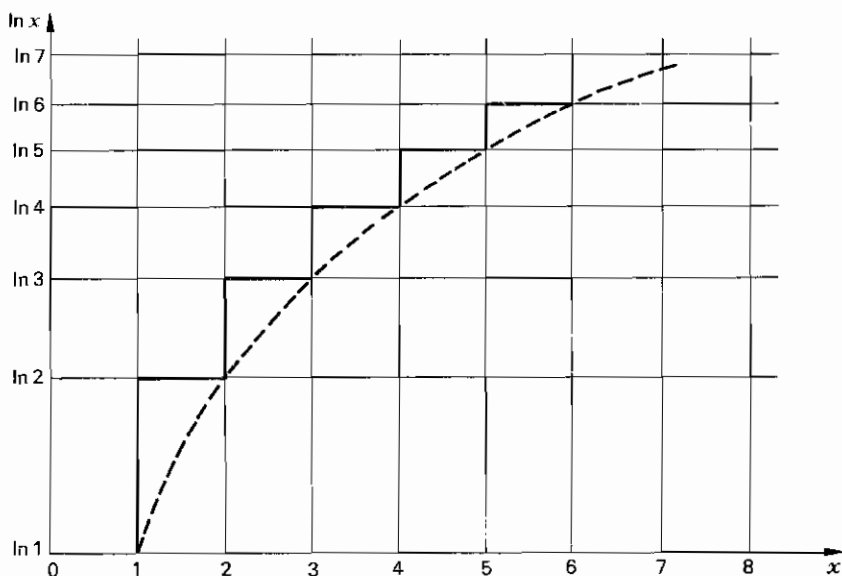


Figura 11.2. Cuando x es grande, el área bajo la curva de trazos tiende a ser el área bajo la línea escalonada ($\ln 2 + \ln 3 + \ln 4 + \cdots + \ln x$).

eje y , el área bajo cada escalón es exactamente igual al logaritmo natural, dado que la anchura de cada escalón es la unidad. Por consiguiente, el área bajo los escalones desde $x=1$ a $x=x$ es $\ln(x!)$. Cuando x es grande, se pueden reemplazar los escalones por una curva continua, representada en la Figura 11.2 por una curva de trazos; por tanto, si x es grande se tiene, aproximadamente,

$$\ln(x!) \approx \int_1^x \ln x \, dx.$$

Integrando por partes, resulta

$$\ln(x!) \approx x \ln x - x + 1.$$

Entonces, despreciando 1 frente a x ,

$$\boxed{\ln(x!) \approx x \ln x - x.} \quad (11-5)$$

Esta fórmula es la *aproximación de Stirling*.

Utilizando la aproximación de Stirling en la Ecuación (11-4), se obtiene

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= N_1 \ln g_1 - N_1 \ln N_1 + N_1 + N_2 \ln g_2 - N_2 \ln N_2 + N_2 + \cdots \\ &= \sum N_i \ln g_i - \sum N_i \ln N_i + \sum N_i, \end{aligned}$$

o sea,

$$\ln \Omega = \sum N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N, \quad (11-6)$$

en donde hemos tenido en cuenta que $\sum N_i = N$. Nuestro problema consiste ahora en hacer que $\ln \Omega$ sea máximo sujeto a las condiciones

$$\sum N_i = N = \text{const.}, \quad (11-7)$$

$$\sum N_i \varepsilon_i = U = \text{const.} \quad (11-8)$$

Antes de proceder a la resolución de este problema por el método de los multiplicadores de Lagrange, es importante tener presente que ε y g son constantes. Las únicas variables son las poblaciones de los niveles de energía, siendo su suma N constante. Dado que $dN=0$, la diferencial de $\ln \Omega$ es

$$\begin{aligned} d \ln \Omega &= \sum d \left(N_i \ln \frac{g_i}{N_i} \right) = \sum \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \sum \frac{N_i^2}{g_i} \left(-\frac{g_i}{N_i^2} \right) dN_i \\ &= \sum \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i - d \sum N_i \\ &= \sum \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i. \end{aligned} \quad (11-9)$$

Igualando a cero la diferencial de $\ln \Omega$ y diferenciando las Ecuaciones (11-7) y (11-8), resulta

$$\ln \frac{g_1}{N_1} dN_1 + \ln \frac{g_2}{N_2} dN_2 + \cdots + \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \cdots = 0,$$

$$dN_1 + dN_2 + \cdots + dN_i + \cdots = 0,$$

y

$$\varepsilon_1 dN_1 + \varepsilon_2 dN_2 + \cdots + \varepsilon_i dN_i + \cdots = 0.$$

Multiplicando por $\ln A$ la segunda ecuación y la tercera por $-\beta$, siendo $\ln A$ y $-\beta$ multiplicadores de Lagrange (véase Apéndice B), se tiene

$$\ln \frac{g_1}{N_1} dN_1 + \ln \frac{g_2}{N_2} dN_2 + \cdots + \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \cdots = 0,$$

$$\ln A dN_1 + \ln A dN_2 + \cdots + \ln A dN_i + \cdots = 0,$$

y

$$-\beta \varepsilon_1 dN_1 - \beta \varepsilon_2 dN_2 - \cdots - \beta \varepsilon_i dN_i - \cdots = 0.$$

Si sumamos estas ecuaciones, el coeficiente de cada dN puede igualarse a cero. Tomando el término i .

$$\ln \frac{g_i}{N_i} + \ln A - \beta \varepsilon_i = 0,$$

$$\begin{aligned} 0 \quad & \ln \frac{N_i}{g_i} - \ln A = -\beta \varepsilon_i, \\ 0 \quad & N_i = A g_i e^{-\beta \varepsilon_i}. \end{aligned} \quad (11-10)$$

Se ve que, por tanto, en el equilibrio la población de cualquier nivel de energía es proporcional a la degeneración del nivel, y varía exponencialmente con su energía.

El paso siguiente consiste en determinar el significado físico de los multiplicadores de Lagrange A y β .

11.3. SIGNIFICADO DE A Y β

La población N_i del nivel i de energía viene dada por

$$N_i = A g_i e^{-\beta \varepsilon_i}.$$

Extendiendo la suma a todos los niveles de energía, resulta

$$\sum N_i = A \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i},$$

$$y \quad A = \frac{N}{\sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}. \quad (11-11)$$

La suma del denominador desempeña un papel fundamental en mecánica estadística. Fue introducida por primera vez por Boltzmann, quien la denominó *Zustandsumme*, o sea, «suma de estados». Conservamos como símbolo matemático la inicial de *Zustandsumme*, pero la denominación aceptada para esta suma es la de *función de partición*. Así,

$$Z = \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}, \quad (11-12)$$

$$y \quad A = \frac{N}{Z}. \quad (11-13)$$

Sustituyendo este resultado en la Ecuación (10-10), se obtiene

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z}. \quad (11-14)$$

Más tarde se demostrará que Z es proporcional al volumen del recipiente. Dado que las propiedades de un gas dependen tanto de la temperatura como

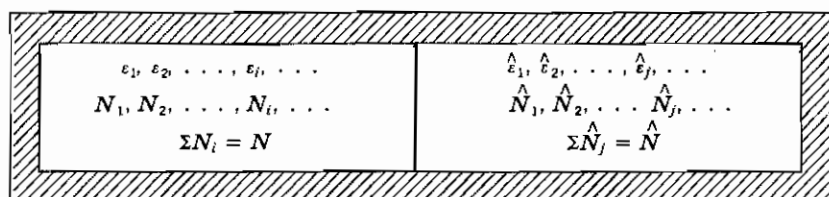


Figura 11.3. Sistema aislado compuesto formado por dos muestras de gas ideal separadas por una pared diatérmica. La energía total es constante.

del volumen, podría esperarse una relación entre β y la temperatura. Para introducir el concepto de temperatura, en mecánica estadística, debemos referirnos al concepto fundamental de equilibrio térmico entre dos sistemas, exactamente igual que en el procedimiento del Capítulo 7 para relacionar la magnitud λ con la temperatura. En consecuencia, consideremos un sistema compuesto aislado formado por dos muestras de gas ideal separadas por una pared diatérmica, como indica la Figura 11.3. Para la segunda muestra del gas, los símbolos que expresan niveles de energía, poblaciones, etc., se distinguen con un acento circunflejo. La probabilidad termodinámica Ω del sistema compuesto es el producto de las probabilidades termodinámicas separadas, de modo que el logaritmo es

$$\ln \Omega = \sum N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N + \sum \hat{N}_j \ln \frac{\hat{g}_j}{\hat{N}_j} + \hat{N}.$$

Cada muestra tiene un número constante de moléculas, de modo que

$$\sum N_i = N = \text{const.}$$

y

$$\sum \hat{N}_j = \hat{N} = \text{const.},$$

pero la energía de cada muestra *no es constante*. Sólo es constante la energía total del sistema compuesto; así,

$$\sum N_i \varepsilon_i + \sum \hat{N}_j \hat{\varepsilon}_j = U = \text{const.}$$

Para hallar las condiciones de equilibrio, procedemos como antes y obtenemos

$$\sum \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \sum \ln \frac{\hat{g}_j}{\hat{N}_j} d\hat{N}_j = 0,$$

$$\ln A \sum dN_i = 0,$$

$$\ln \hat{A} \sum d\hat{N}_j = 0,$$

$$-\beta \sum \varepsilon_i dN_i - \beta \sum \hat{\varepsilon}_j d\hat{N}_j = 0.$$

Sumando e igualando a cero cada coeficiente de dN y $d\hat{N}$, resultan dos sistemas de ecuaciones,

$$N_i = A g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

y

$$\hat{N}_j = \hat{A} \hat{g}_j e^{-\beta \hat{\epsilon}_j},$$

en las que todas las magnitudes son distintas, *excepto* β . Cuando dos sistemas separados por una pared diatérmica alcanzan el equilibrio, las temperaturas y las β son las mismas. La conclusión de que β está relacionada con la temperatura es ineludible.

En el Capítulo 8 se vio que la entropía de un sistema aislado aumenta al experimentar un proceso irreversible, espontáneo. Al finalizar tal proceso, alcanzado el equilibrio, la entropía tiene el valor máximo compatible con su energía y volumen. La probabilidad termodinámica también aumenta y tiende a un máximo al aproximarse al equilibrio. Por tanto, tratemos de obtener una correlación entre S y Ω . Consideremos dos sistemas similares A y B en contacto térmico —uno con entropía S_A y probabilidad termodinámica Ω_A y el otro con los valores S_B y Ω_B —. Dado que la entropía es una variable extensiva, la entropía total del sistema compuesto es

$$S = S_A + S_B.$$

Sin embargo, la probabilidad termodinámica es el producto, o sea,

$$\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B.$$

Si hacemos

$$S = f(\Omega),$$

entonces,

$$f(\Omega_A \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B).$$

La única función que satisface esta relación es el logaritmo. Introduciendo una constante arbitraria k' , podemos escribir

$S = k' \ln \Omega$

(11-15)

que relaciona la entropía con la probabilidad termodinámica.

El primer principio de la termodinámica aplicado a cualquier proceso infinitesimal de un sistema hidrostático es

$$dQ = dU + P dV.$$

Si el proceso tiene lugar entre dos estados de equilibrio próximos, puede realizarse reversiblemente, en cuyo caso $dQ = T dS$, y

$$dU = T dS - P dV.$$

Si ahora especificamos que el proceso reversible tiene lugar a V constante, resulta la importante *conexión entre termodinámica y mecánica estadística*:

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V} \quad (11-16)$$

Dado que tanto S como U pueden calcularse mediante la mecánica estadística, la derivada $(\partial S / \partial U)_V$ da el valor recíproco de la temperatura Kelvin. Este es el modo de introducir en mecánica estadística el concepto macroscópico de temperatura.

Al emplear el método de Lagrange para hallar los valores en el equilibrio de las poblaciones de los niveles de energía [Ecs. (11-9) y (11-10)], encontramos que

$$d \ln \Omega = \sum \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i,$$

$$\text{y} \quad \ln \frac{g_i}{N_i} = \beta \varepsilon_i - \ln A.$$

$$\begin{aligned} \text{Por consiguiente,} \quad d \ln \Omega &= \sum \beta \varepsilon_i dN_i - \ln A \sum dN_i \\ &= \beta d \sum \varepsilon_i N_i - \ln A d \sum N_i \\ &= \beta dU, \end{aligned}$$

siendo U la energía total del sistema. Por consiguiente,

$$\beta = \frac{d \ln \Omega}{dU} = \frac{1}{k'} \frac{d}{dU} k' \ln \Omega = \frac{1}{k'} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V.$$

siendo $(\partial S / \partial U)_V = 1/T$, obtenemos este bello resultado

$$\boxed{\beta = \frac{1}{k'T}} \quad (11-17)$$

Al introducir los valores reales de las ε adecuados a un gas ideal, se observa que k' no es sino la constante k de Boltzmann.

11.4. FUNCION DE PARTICION

Hemos visto que la población N_i del nivel i de energía es

$$N_i = A g_i e^{-\beta \epsilon_i}.$$

Sustituyendo $1/k'T$ por β y N/Z por A , resulta

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\epsilon_i/k'T}, \quad (11-18)$$

siendo

$$Z = \sum g_i e^{-\epsilon_i/k'T}. \quad (11-19)$$

La función de partición Z contiene lo esencial de la información estadística acerca de las partículas del sistema, por lo que vale la pena expresar en función de Z otras propiedades del sistema, tales como U , S y P . Derivando Z respecto a T , manteniendo V constante, se obtiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V &= \sum g_i \left(\frac{\epsilon_i}{k'T^2} \right) e^{-\epsilon_i/k'T} \\ &= \frac{1}{k'T^2} \sum \epsilon_i g_i e^{-\epsilon_i/k'T} \\ &= \frac{Z}{Nk'T^2} \sum \epsilon_i N_i \\ &= \frac{ZU}{Nk'T^2}. \end{aligned}$$

Se deduce que

$$U = Nk'T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V, \quad (11-20)$$

y U puede calcularse una vez conocido $\ln Z$ en función de T y V . También,

$$S = k' \ln \Omega,$$

donde, de acuerdo con la Ecuación (11-6),

$$\ln \Omega = \sum N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N.$$

Por tanto,

$$S = -k' \sum N_i \ln \frac{N_i}{g_i} + k'N.$$

Sustituyendo N_i/g_i por el valor dado en la Ecuación (11-18), se obtiene

$$S = -k' \sum N_i \left(\ln \frac{N}{Z} - \frac{\varepsilon_i}{k'T} \right) + k'N,$$

y, finalmente,

$$S = Nk' \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk', \quad (11-21)$$

que proporciona un método para calcular S una vez conocido $\ln Z$.

La función de Helmholtz también se puede calcular a partir de la función partición y de la S de la Ecuación (11-21). Dado que

$$F = U - TS,$$

entonces

$$\begin{aligned} F &= U - T \left(Nk' \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk' \right) \\ &= -k'T(N \ln Z - N \ln N + N); \end{aligned}$$

por tanto,

$$F = -k'T(N \ln Z - \ln N!). \quad (11-22)$$

Hay otra ecuación que resulta útil, la que relaciona la presión con la función partición. Dado que

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT \\ &= -P dV - S dT, \end{aligned}$$

se deduce que

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

Sustituyendo el valor de F según la Ecuación (11-22), se obtiene

$$P = Nk'T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T, \quad (11-23)$$

de modo que la presión también puede calcularse una vez se conoce $\ln Z$ en función de T y V .

Esta es la ventaja de la mecánica estadística. Proporciona un conjunto sencillo de reglas que permite obtener las propiedades de un sistema de partículas débilmente interactuantes:

1. Utilizar la mecánica cuántica para hallar valores de ϵ de los estados cuánticos.
2. Hallar la función partición Z en función de T y V .
3. Calcular la energía derivando $\ln Z$ respecto a T .
4. Calcular la presión derivando $\ln Z$ respecto a V .
5. Calcular la entropía a partir de Z y V .
6. Calcular la función de Helmholtz, directamente, a partir de $\ln Z$.

11.5. FUNCION DE PARTICION DE UN GAS IDEAL MONOATOMICO

Para aplicar a un gas ideal las reglas establecidas en la sección anterior, debemos calcular primero la función de partición apropiada. Esta función se definió como

$$Z = \sum_{\text{niveles}} g_i e^{-\epsilon_i/k'T},$$

en donde la suma se extiende a todos los niveles de energía. Se obtiene exactamente el mismo resultado si sumamos la expresión

$$Z = \sum_{\text{estados}} e^{-\epsilon_j/k'T}$$

extendiendo la suma a todos los estados cuánticos. Tendremos primero sólo en cuenta la energía cinética de traslación de las partículas encerradas en una caja rectangular cuyos lados x , y y z miden, respectivamente, a , b y c . La energía de cualquier estado cuántico j viene dada por la Ecuación (11-1), o sea,

$$\epsilon_j = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right),$$

siendo n_x , n_y y n_z números cuánticos que especifican los diversos estados cuánticos. La función partición es, por tanto, una suma triple: así,

$$Z = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-(h^2/8mk'T)(n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2 + n_z^2/c^2)}$$

$$\text{o} \quad Z = \sum e^{-(h^2/8mk'T)(n_x^2/a^2)} \sum e^{-(h^2/8mk'T)(n_y^2/b^2)} \sum e^{-(h^2/8mk'T)(n_z^2/c^2)}.$$

Dado que los valores de n_x , n_y y n_z que originan valores apreciables de la energía son muy grandes y dado que un cambio de una unidad en n_x , n_y y n_z

produce un cambio de energía extremadamente pequeño, no se introduce error al sustituir cada suma por una integral y escribir

$$Z = \left[\int_0^\infty e^{-(h^2/8mk'T)(n_x^2/a^2)} dn_x \right] \left[\int_0^\infty e^{-(h^2/8mk'T)(n_y^2/b^2)} dn_y \right] X \left[\int_0^\infty e^{-(h^2/8mk'T)(n_z^2/c^2)} dn_z \right].$$

Cada integral es del tipo (véase Apéndice C).

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

Por consiguiente,

$$Z = \left[\frac{a}{2} \sqrt{\frac{8\pi mk'T}{h^2}} \right] \left[\frac{b}{2} \sqrt{\frac{8\pi mk'T}{h^2}} \right] \left[\frac{c}{2} \sqrt{\frac{8\pi mk'T}{h^2}} \right],$$

y dado que $abc = V$,

$$Z = V \left(\frac{2\pi mk'T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (11-24)$$

y

$$\ln Z = \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk'}{h^2} \right). \quad (11-25)$$

1. Presión de un gas ideal monoatómico

$$\begin{aligned} P &= Nk'T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \\ &= Nk'T \left(\frac{1}{V} \right) \\ &= \frac{N}{V} k'T. \end{aligned} \quad (11-26)$$

Comparando este resultado con la expresión para la presión $P = NkT/V$ obtenida a partir de la teoría cinética de los gases, dada en la Ecuación (5-23) y siendo k la constante de Boltzmann, vemos que la constante arbitraria k' introducida en la ecuación $S = k' \ln \Omega$ no es otra que la constante de Boltzmann, o sea,

$$k' = k = \frac{R}{N_A}. \quad (11-27)$$

2. *Energía de un gas ideal monoatómico*

$$\begin{aligned}
 U &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v \\
 &= NkT^2 \left(\frac{3}{2T} \right) \\
 &= \frac{3}{2} NkT.
 \end{aligned}
 \tag{11-28}$$

Este es exactamente el mismo resultado que se obtuvo a partir de la teoría cinética de los gases para un gas ideal monoatómico, y demuestra que, cuando partículas con tres grados de libertad de traslación alcanzan el equilibrio estadístico, la energía por partícula es igual a $\frac{3}{2} kT$.

3. *Entropía de un gas ideal monoatómico*

$$\begin{aligned}
 S &= Nk \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk \\
 &= Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk + Nk \\
 &= Nk \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right].
 \end{aligned}$$

Si tomamos 1 mol de gas, $N = N_A$ y $N_A k = R$. Por consiguiente,

$$s = c_v \ln T + R \ln v + R \ln \frac{(2\pi mk/h^2)^{3/2}}{N_A} + \frac{5}{2} R. \tag{11-29}$$

Comparando esta expresión con la Ecuación (8-5), esto es,

$$s = c_v \ln T + R \ln v + s_0,$$

vemos que no sólo se ha llegado a esta ecuación por los métodos de la mecánica estadística, sino que también ha sido posible calcular la constante s_0 . La Ecuación (11-29) toma de ordinario el nombre de Sackur y Tetrode que fueron quienes primero la obtuvieron.

11.6. EQUIPARTICION DE LA ENERGIA

Cuando se aplican a las moléculas de un gas ideal (cada una con tres grados de libertad de traslación) la teoría cinética y la mecánica estadística, ambas conducen al resultado de que, en el equilibrio, la energía por partícula

asociada a cada grado de libertad de traslación es $\frac{1}{2}kT$. Los métodos de la teoría cinética no pudieron aplicarse a grados de libertad de rotación y de vibración, pero el sencillo método estadístico que hemos desarrollado es capaz de manejar todos los tipos de energía molecular, no sólo la energía cinética de traslación.

La propiedad de la función de partición que la hace tan valiosa es que siempre que la energía de una molécula se expresa como suma de términos independientes cada uno se refiere a un grado de libertad diferente,

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon' + \varepsilon'' + \varepsilon''' + \dots; \\ \text{entonces, } Z &= \sum e^{-\varepsilon/kT} = \sum e^{-(\varepsilon' + \varepsilon'' + \varepsilon''' + \dots)/kT} \\ &= \sum e^{-\varepsilon'/kT} \sum e^{-\varepsilon''/kT} \sum e^{-\varepsilon'''/kT} \dots \\ &= Z' Z'' Z''' \dots.\end{aligned}\tag{11-30}$$

Si los diversos tipos de energía se calculan según la física clásica, es inmediato deducir el principio *clásico* de equipartición de la energía. Partiendo de la Ecuación (11-20), esto es,

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v,$$

que expresamos de esta otra forma:

$$\begin{aligned}\langle \varepsilon \rangle &= \frac{U}{N} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial (1/kT)}, \\ \langle \varepsilon \rangle &= - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.\end{aligned}$$

Supongamos que ε se compone de términos que representan energía cinética de traslación del tipo $\frac{1}{2}mw^2$, de aquellos que representan energía cinética de rotación del tipo $\frac{1}{2}I\omega^2$, de aquellos que representan energía de vibración $\frac{1}{2}m\xi^2 + \frac{1}{2}k\xi^2$, etc. Todas estas formas de energía se pueden expresar como términos al cuadrado del tipo $b_i p_i^2$. Habrá f términos tales que

$$\varepsilon = b_1 p_1^2 + b_2 p_2^2 + \dots + b_f p_f^2.$$

Entonces, dado que la función de partición es el producto de funciones de partición separadas,

$$Z = \int_0^\infty e^{-\beta b_1 p_1^2} dp_1 \int_0^\infty e^{-\beta b_2 p_2^2} dp_2 \dots \int_0^\infty e^{-\beta b_f p_f^2} dp_f.$$

Sea

$$y_i = \beta^{1/2} p_i \quad \text{y} \quad dy_i = \beta^{1/2} dp_i;$$

$$\begin{aligned}
 \text{entonces} \quad \int_0^\infty e^{-\beta b_i p_i^2} dp_i &= \int_0^\infty e^{-\beta b_i y_i^2 / \beta} dy_i / \beta^{1/2} \\
 &= \beta^{-1/2} \int_0^\infty e^{-b_i y_i^2} dy_i \\
 &= \beta^{-1/2} K_i,
 \end{aligned}$$

en donde K_i no contiene a β . La función partición se convierte ahora en

$$\begin{aligned}
 Z &= \beta^{-1/2} K_1 \cdot \beta^{-1/2} K_2 \cdots \beta^{-1/2} K_f, \\
 &= \beta^{-f/2} K_1 K_2 \cdots K_f,
 \end{aligned}$$

donde ninguna de las K contiene a β . Dado que $\langle \epsilon \rangle = -\partial(\ln Z)/\partial\beta$,

$$\begin{aligned}
 \langle \epsilon \rangle &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \left(-\frac{f}{2} \ln \beta + \ln K_1 + \ln K_2 + \cdots + \ln K_f \right) \\
 &= \frac{f}{2\beta};
 \end{aligned}$$

y dado que $\beta = 1/kT$,

$\langle \epsilon \rangle = \frac{f}{2} kT.$

(11-31)

Por consiguiente, cuando un gran número de partículas indistinguibles y cuasi-independientes, cuya energía se expresa como suma de f términos de segundo grado, alcanzan el equilibrio, la energía media por partícula es f veces $\frac{1}{2}kT$. Este es el famoso principio de equipartición de la energía.

Un gas ideal monoatómico sólo tiene tres grados de libertad de traslación; por tanto, N_A átomos (1 mol) tendrán una energía u igual a

$$u = N_A \left(\frac{3}{2} kT \right) = \frac{3}{2} RT$$

y

$$c_v = \frac{du}{dT} = \frac{3}{2} R.$$

Ya que $c_p = c_v + R$, $c_p = \frac{5}{2} R$ y $\gamma = \frac{5}{3}$. Estos cálculos coinciden con los resultados experimentales de la Sección 5.4.

Los gases diatómicos H_2 , D_2 , O_2 , N_2 , NO y CO , a temperaturas próximas a la ambiente —en las que hay rotación, pero no vibración—, tienen

forma de haltera con dos grados de libertad de rotación. Por tanto, su energía molar es

$$u = \frac{5}{2}RT,$$

$$y \quad c_v = \frac{5}{2}R, \quad c_p = \frac{7}{2}R \quad y \quad \gamma = \frac{7}{5},$$

también coincidente con los resultados de la Sección 5.4.

Cuando las moléculas poliatómicas son «blandas» y vibran con facilidad con muchas frecuencias, por ejemplo, q , el principio de equipartición de la energía exigiría que

$$u = (3 + q)RT,$$

$$y \quad c_v = (3 + q)R, \quad c_p = (4 + q)R \quad y \quad \gamma = \frac{4 + q}{3 + q}.$$

Si q es grande, γ es casi igual a 1. Este resultado está *totalmente en desacuerdo* con la experiencia. Las capacidades caloríficas de tales moléculas no son constantes, sino que varían sensiblemente con la temperatura, incluso a temperaturas próximas a la ambiente, y γ no tiene un valor cercano a la unidad.

Cuando el principio de equipartición de la energía se aplica a los sólidos y a los líquidos, el desacuerdo es todavía mayor, y debe abandonarse este principio en favor de las ideas cuánticas.

11.7. DISTRIBUCION DE VELOCIDADES MOLECULARES

Se precisa a menudo calcular la velocidad promedio $\langle w \rangle$ o la velocidad cuadrática media $\langle w^2 \rangle$ de una molécula, de velocidad w , de un conjunto de N moléculas de un gas ideal. Entonces

$$\langle w \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty w \, dN_w,$$

$$y \quad \langle w^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty w^2 \, dN_w,$$

siendo dN_w el número de moléculas con velocidades comprendidas entre w y $w + dw$. Con el fin de calcular estas integrales, se debe conocer la expresión de dN_w en función de w —relación conocida como *ley de Maxwell de distribución de velocidades moleculares*—. En la deducción original de esta ley de Maxwell no era necesario utilizar las leyes físicas que rigen el comportamiento de las moléculas cuando chocan entre sí o con la pared. Estas leyes

físicas se hallan implícitas en la hipótesis fundamental de caos: o sea, que en el equilibrio o cerca de él, las velocidades de las moléculas no tienen direcciones privilegiadas ni posiciones preferentes dentro del recipiente. Como estas características son idénticas a las consideradas en el tratamiento que se ha dado a la mecánica estadística en este capítulo, deduciremos la ley de distribución de Maxwell a partir de la mecánica estadística.

Comenzamos con la ecuación que expresa, en el equilibrio, el número de moléculas N_ϵ con energía ϵ (la población de equilibrio del nivel de energía ϵ) dado por la Ecuación (11-18), o sea,

$$N_\epsilon = \frac{N}{Z} g_\epsilon e^{-\epsilon/kT}, \quad (11-18)$$

siendo g_ϵ el número de estados cuánticos disponibles para moléculas de energía ϵ (la degeneración del nivel de energía ϵ). Estos estados corresponden a valores enteros positivos para cada n_x , n_y y n_z de acuerdo con la Ecuación (11-1), es decir,

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{L^2}{h^2} 8m\epsilon = r^2. \quad (11-1)$$

En un espacio euclídeo tridimensional, con coordenadas n_x , n_y y n_z , cada volumen unidad corresponderá a un estado cuántico. Tal espacio se representa en la Figura 11.4, en la que el espacio conteniendo elementos de volumen unidad correspondientes a energías moleculares comprendidas entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$ está situado entre el octante positivo de la superficie esférica de radio $r = (L/h)(8m\epsilon)^{1/2}$ y la superficie esférica de radio $r + dr$. El volumen de esta zona es dg_ϵ , siendo

$$\begin{aligned} dg_\epsilon &= \frac{1}{8} 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{1}{8} 4\pi \cdot \frac{L^2}{h^2} 8m\epsilon d \left[\frac{L}{h} (8m\epsilon)^{1/2} \right]. \end{aligned}$$

Simplificando y poniendo $V=L^3$, resulta

$$dg_\epsilon = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \epsilon^{1/2} d\epsilon. \quad (11-32)$$

El número de moléculas dN_ϵ con energía comprendida entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$ es, evidentemente,

$$dN_\epsilon = N \frac{dg_\epsilon}{Z} e^{-\epsilon/kT}. \quad (11-33)$$

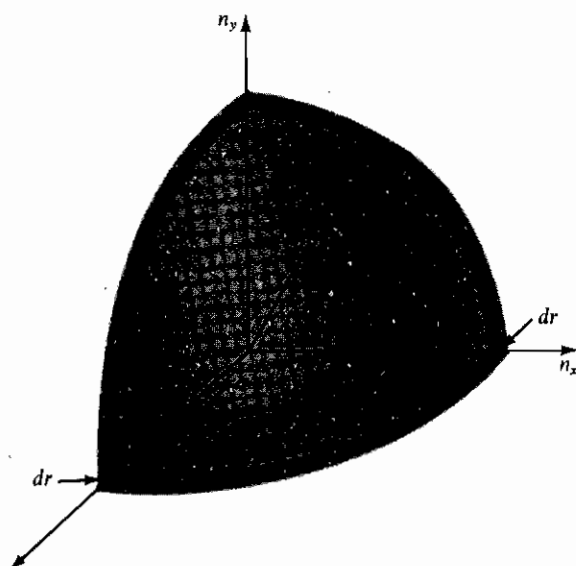


Figura 11.4. Espacio de los números cuánticos. Todas las moléculas cuya energía está comprendida entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$ tienen números cuánticos situados entre la superficie esférica de radio r y la de $r + dr$, siendo $r = (L/h)(8m\varepsilon)^{1/2}$.

La Ecuación (11-24) demuestra que la función partición para un gas ideal es

$$Z = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (11-24)$$

Por tanto,

$$\frac{dg_\varepsilon}{Z} = \frac{2}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon.$$

Si la velocidad de una molécula es w , entonces

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mw^2,$$

y sustituyendo dg_ε/Z y ε en la Ecuación (11-33), obtenemos

$$dN_w = \frac{2N}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} \left(\frac{1}{2}mw^2 \right)^{1/2} mw d(w e^{-(1/2)mw^2/kT}),$$

y finalmente

$$\frac{dN_w}{dw} = \frac{2N}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} w^2 e^{-(1/2)mw^2/kT}. \quad (11-34)$$

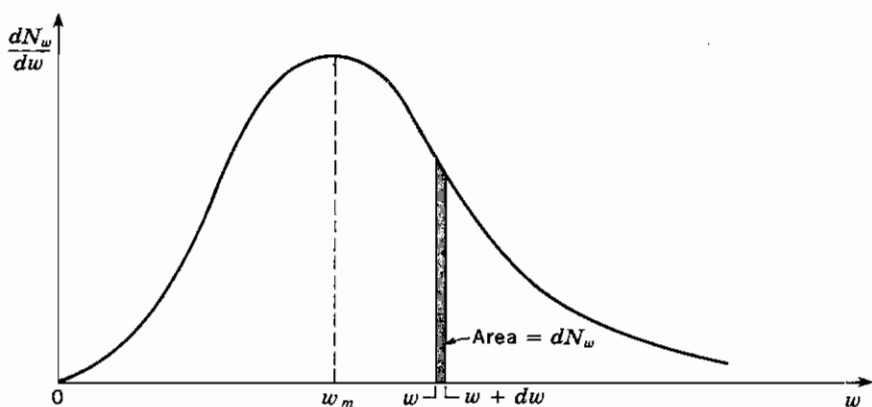


Figura 11.5. Gráfica de la función de distribución de velocidades de Maxwell.

El miembro de la derecha es la famosa función *distribución de velocidades de Maxwell*, que se representa en la Figura 11.5. La Figura 11.6 muestra la función para tres temperaturas distintas. Cuanto mayor es la temperatura, tanto más amplia es la dispersión de los valores de la velocidad.

La ecuación de Maxwell para la distribución de velocidades moleculares ha sido comprobada por la experiencia, tanto directa como indirectamente. Uno de los experimentos más convincentes fue el realizado en 1947 por Estermann, Simpson y Stern, utilizando el aparato esquematizado en la Figura 11.7, en el cual los átomos son desviados *únicamente por la gravedad*. Por una pequeña rendija, practicada en un horno O situado a la izquierda de una larga cámara en la que se ha hecho el vacío, salen átomos de cesio. La mayor parte de estos átomos son detenidos por el diagrama F , y los que

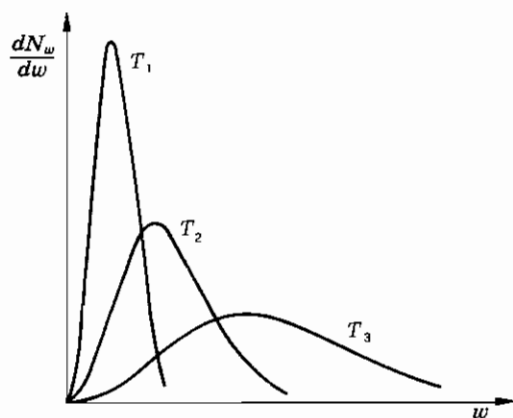


Figura 11.6. Distribución de velocidades de Maxwell a varias temperaturas $T_3 > T_2 > T_1$.

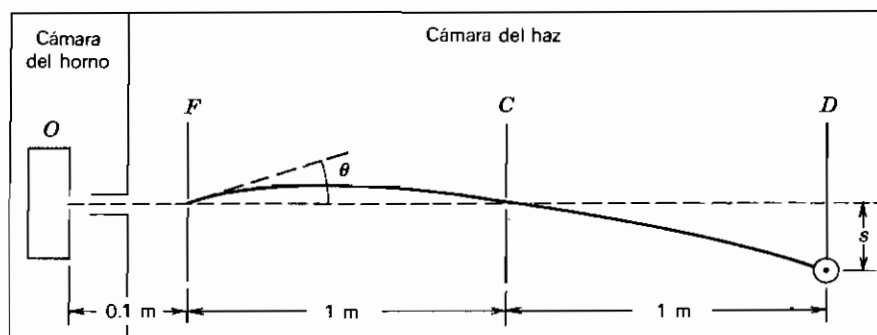


Figura 11.7. Aparato de Estermann, Simpson y Stern para la desviación por gravedad de un haz molecular. O, horno; F y C, rendijas; D, detector.

atraviesan la rendija forman un estrecho haz casi horizontal. La rendija C, denominada *rendija colimadora*, equidista de F y del detector D. Los átomos son detectados por el método de la ionización superficial en el cual la casi totalidad de átomos de cesio que caen sobre un alambre caliente de wolframio abandona éste en forma de iones positivos, que son recogidos por una placa cargada negativamente. La corriente de placa mide entonces el número de átomos de cesio que llegan, por unidad de tiempo, al alambre detector.

Un sencillo análisis de las trayectorias parabólicas de los átomos que atraviesan F y C proporciona una relación entre la desviación s y la velocidad w . El ángulo de salida θ es prácticamente nulo. En la Figura 11.8 se indican los resultados experimentales mediante puntos representados por círculos y la función de Maxwell mediante una gráfica continua.

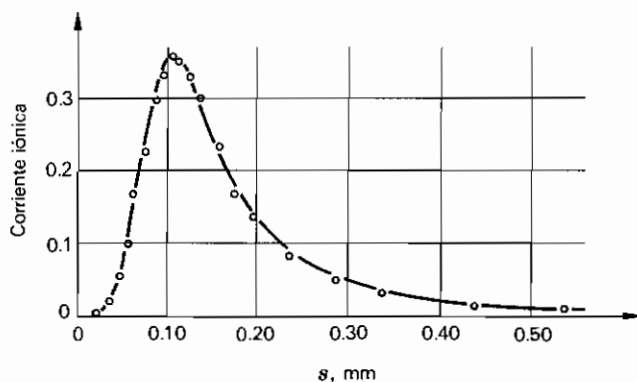


Figura 11.8. Distribución de velocidades de los átomos de cesio en un haz atómico desviado por gravedad. (Estermann, Simpson y Stern.)

11.8. INTERPRETACION ESTADISTICA DEL TRABAJO Y DEL CALOR

Hemos considerado el equilibrio estadístico de un gran número N de partículas indistinguibles, cuasi-independientes, contenidas en recipiente cúbico de volumen V . Los niveles de energía ε_i de partículas individuales que experimentan sólo movimiento de traslación vienen dados por

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

Ya que $L^3 = V$, entonces $L^2 = V^{2/3}$, y siendo B_i la suma de los cuadrados de los números cuánticos del nivel i , resulta

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8m} B_i V^{-2/3}.$$

Dado el conjunto de números cuánticos que define B_i , podemos decir que la *energía correspondiente ε_i depende sólo del volumen*. Tomando el logaritmo de ε_i ,

$$\ln \varepsilon_i = \ln \frac{h^2}{8m} + \ln B_i - \frac{2}{3} \ln V.$$

El efecto sobre ε de un pequeño cambio del volumen V se obtiene diferenciando esta ecuación; por consiguiente:

$$\frac{d\varepsilon_i}{\varepsilon_i} = -\frac{2}{3} \frac{dV}{V}.$$

Por tanto,

$$d\varepsilon_i = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_i}{V} dV,$$

$$N_i d\varepsilon_i = -\frac{2}{3} \frac{N_i \varepsilon_i}{V} dV,$$

y

$$\sum N_i d\varepsilon_i = -\frac{2}{3} \frac{U}{V} dV. \quad (11-35)$$

Ahora bien, tanto por teoría cinética como por mecánica estadística, se ha demostrado que la presión de un gas ideal viene dada por

$$P = \frac{NkT}{V}.$$

Dado que la energía por partícula es sólo energía cinética de traslación, con tres grados de libertad,

$$U = \frac{3}{2} N k T.$$

Se deduce que

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}, \quad (11-36)$$

Sustituyendo este resultado en la Ecuación (11-35), resulta

$$\sum N_i d\varepsilon_i = -P dV. \quad (11-37)$$

Por tanto, un cambio de volumen produce cambios en los valores de la energía de los niveles, sin producir cambios en sus poblaciones. Cuando varían las N_i y se mantienen constantes las ε_i , se tiene (véase pág. 305)

$$d \ln \Omega = \beta \sum \varepsilon_i dN_i.$$

Dado que $k d \ln \Omega = dS$, $k\beta \sum \varepsilon_i dN_i = dS$, y haciendo $k\beta = 1/T$, obtenemos, finalmente,

$$\sum \varepsilon_i dN_i = T dS.$$

Vemos que una transferencia reversible de calor produce cambios en las poblaciones de los niveles de energía sin modificar los valores de la energía de estos niveles. Así, la ecuación $dU = \sum \varepsilon_i dN_i + \sum N_i d\varepsilon_i$ expresa el primer y segundo principios de la termodinámica, siendo $\sum \varepsilon_i dN_i = T dS$ y $\sum N_i d\varepsilon_i = -P dV$.

11.9. DESORDEN, ENTROPIA E INFORMACION

Siempre que se disipa trabajo o energía cinética en el interior de un sistema, a causa de rozamiento, viscosidad, inelasticidad, resistencia eléctrica o histéresis magnética, aumentan los movimientos desordenados de las moléculas. Cuando se mezclan, disuelven o difunden entre sí sustancias diferentes, las posiciones espaciales de las moléculas forman una disposición más ordenada. Las rocas se desmoronan, el hierro se aherrumbra, algunos metales se corroen, la madera se pudre, el cuerpo se desintegra, la pintura se descascarilla y la gente envejece. Todos estos procesos implican el paso desde cierto tipo de «orden» a un mayor desorden. Este paso en el lenguaje de la termodinámica clásica se expresa enunciando que la entropía del universo aumenta. Desorden molecular y entropía van siempre juntos, y si medimos el desorden por el número de modos según los cuales puede alcanzarse un

determinado macroestado, la probabilidad termodinámica Ω es una medida del desorden. Entonces la ecuación $S = k \ln \Omega$ es una relación sencilla entre entropía y desorden.

El número de modos según los cuales puede alcanzarse un determinado macroestado admite otra interpretación. Supongamos que se propone adivinar el nombre de una persona. El número de posibilidades de elegir nombres de hombre o mujer es asombrosamente grande. Sin ninguna indicación o pista, el número de formas por las que se puede llegar al nombre es muy grande, y la información disponible es pequeña. Imaginemos ahora que se nos dice que la persona es un hombre. Inmediatamente se *reduce* el número de posibilidades, mientras que la información *aumenta*. La información aumenta más si se nos dice que el nombre empieza por H, pues entonces el número de posibilidades (o formas de escoger un nombre) se reduce mucho. Es evidente que *cuanto menor* es el número de modos según los cuales puede alcanzarse una situación o un estado particular de un sistema, tanto mayor es la información.

Una medida cómoda de la información comunicada cuando el número de posibilidades se reduce desde Ω_0 hasta Ω_1 viene dada por

$$I = k \ln \frac{\Omega_0}{\Omega_1}.$$

Cuanto mayor es la reducción, tanto mayor es la información. Dado que $k \ln \Omega$ es la entropía S , entonces

$$I = S_0 - S_1,$$

o sea,

$$S_1 = S_0 - I,$$

que se puede interpretar como que la entropía de un sistema se reduce en la cantidad de información referente al estado del mismo. En palabras de Brillouin, «La entropía mide la falta de información acerca del estado exacto de un sistema».

Como ejemplo de la relación entre entropía e información, consideremos la compresión isotérmica de un gas ideal (N moléculas) desde un volumen V_0 hasta un volumen V_1 . Sabemos que la reducción de entropía es

$$S_0 - S_1 = Nk \ln \frac{V_0}{V_1}.$$

Pero, cuando disminuimos el volumen del gas, disminuimos el número de modos de llegar a este estado, ya que hay menos microestados con coordenadas de posición en el volumen menor. Antes de la compresión, se sabía que cada molécula estaba en el volumen V_0 . El número de posiciones que cada molécula podía ocupar era $V_0/\Delta V$, siendo ΔV cierto volumen arbitrariamente pequeño. Después de la compresión, cada molécula ha de

hallarse en el volumen V_1 , con un número menor de localizaciones posibles $V_1/\Delta V$. Se deduce que

$$I = k \ln \frac{\Omega_0}{\Omega_1} = k \ln \frac{V_0/\Delta V}{V_1/\Delta V} = k \ln \frac{V_0}{V_1},$$

y para todo el gas con N moléculas,

$$I = Nk \ln \frac{V_0}{V_1},$$

de acuerdo con el resultado de la termodinámica clásica. Se ve que el aumento de información como resultado de la compresión es idéntico a la correspondiente reducción de entropía.

La relación entre entropía e información puede aplicarse al problema del *demonio de Maxwell*. Maxwell imaginaba un pequeño ser estacionado cerca de una trampilla que separa dos compartimentos de un recipiente lleno de gas. Supongamos que el demonio abre sólo la trampilla cuando se aproximan moléculas rápidas, permitiendo así que éstas se agrupen en uno de los compartimentos, y las lentas en el otro. Esto se traduciría, evidentemente, en un paso de desorden a orden, en contra del segundo principio. Según Brillouin, tal demonio no podría distinguir entre un tipo y otro de moléculas porque las moléculas y él se encuentran en una envoltura a temperatura uniforme y se hallan rodeados de una radiación de cuerpo negro isotrópica. El demonio no podría ver los átomos individuales. Sin embargo, supongamos que, de acuerdo con el análisis de Rood, permitimos que el demonio utilice un destello luminoso cuya radiación no está en equilibrio con la envoltura. Entonces el demonio puede obtener información acerca de las moléculas, y, en consecuencia, disminuye la entropía del sistema. Pero deben tenerse en cuenta otros fenómenos: (1) el filamento de la lámpara que produce el destello experimenta un aumento de entropía; (2) un fotón dispersado por una molécula es absorbido por el demonio y sirve para aumentar su entropía; (3) la acción del demonio al abrir la trampilla reduce el número de microestados disponibles para las moléculas. (Se puede omitir la variación de entropía de la batería que alimenta la lámpara que produce el destello.) Teniendo en cuenta todos estos procesos y calculando los correspondientes cambios de entropía desde el punto de vista del aumento o disminución de información Rood pudo demostrar que el cambio total de entropía es positivo. No se vulnera, por tanto, el segundo principio.

Se ha escrito mucho acerca de la reversibilidad e irreversibilidad, orden y desorden, así como de supuestas violaciones del segundo principio. Sería difícil encontrar en idioma alguno algo comparable a la exposición hecha en *Feynman Lectures on Physics* (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1963-1965, Cap. 46). Este capítulo se recomienda de manera muy especial a todos los lectores —sea elemental o elevado su nivel de preparación— por su claridad, profundidad y humano entusiasmo.

PROBLEMAS

(Valores de las constantes $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K y $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J·s.)

11.1. Un átomo de mercurio se mueve dentro de una caja cúbica cuya arista mide 1 m. Su energía cinética es igual a la energía cinética media de una molécula de gas ideal a 1000 K. Si los números cuánticos n_x , n_y y n_z son todos iguales a n , calcular n .

11.2. Demostrar que si N átomos de gas ideal alcanzan el equilibrio,

$$\frac{g_i}{N_i} = \frac{Z}{N} e^{\epsilon_i/kT}$$

y

$$\frac{Z}{N} = \frac{(kT)^{5/2}}{P} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Haciendo $\epsilon_i = 3/2 kT$, $T = 300$ K, $P = 10^3$ Pa y $m = 10^{-26}$ kg, calcular g_i/N_i .

11.3. Considérese una función f definida por la relación

$$f(\Omega_A \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B).$$

Derivar parcialmente, primero respecto a Ω_B y luego respecto a Ω_A . Integrar dos veces para demostrar que

$$f(\Omega) = \text{const.} \ln \Omega + \text{const.}$$

11.4. En el caso de N partículas distinguibles, el número Ω de modos según los cuales puede alcanzarse un macroestado definido por N_1 partículas en g_1 estados cuánticos con energía ϵ_1 , N_2 partículas en g_2 estados cuánticos con energía ϵ_2 , y así sucesivamente, viene dado por

$$\Omega = N! \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2} \dots}{N_1! N_2! \dots},$$

siendo $g_i \gg N_i$.

(a) Calcular $\ln \Omega$, utilizando la aproximación de Stirling.

(b) Hacer máximo $\ln \Omega$, con las ecuaciones de condición $\sum N_i = N = \text{const.}$ y $\sum N_i \epsilon_i = U = \text{const.}$, y explicar por qué U y P deben ser las mismas que para partículas indistinguibles, mientras S sería diferente.

11.5. Considerar N partículas indistinguibles, cuasi-independientes, capaces de existir en niveles de energía $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$, con degeneraciones g_1, g_2, \dots , respectivamente. En cualquier macroestado en el que hay N_1 partículas en el nivel de energía ϵ_1 , N_2 partículas con energía ϵ_2 , etc., suponer que la probabilidad termodinámica viene dada por la expresión de Bose-Einstein,

$$\Omega_{BE} = \frac{(g_1 + N_1)! (g_2 + N_2) \dots}{g_1! N_1! g_2! N_2! \dots}.$$

Utilizando la aproximación de Stirling y el método de Lagrange, hacer máximo $\ln \Omega_{BE}$, con las condiciones $\sum N_i = N = \text{const.}$ y $\sum N_i \epsilon_i = U = \text{const.}$ y demostrar que

$$N_i = \frac{g_i}{A e^{-\beta \epsilon_i} - 1}$$

11.6. Considerar el sistema del Problema 11.5, con la excepción de que la probabilidad termodinámica viene dada por la expresión de Fermi-Dirac

$$\Omega_{FD} = \frac{g_1! g_2! \dots}{N_1! (g_1 - N_1)! N_2! (g_2 - N_2)! \dots}.$$

Utilizando la aproximación de Stirling y el método de Lagrange, hacer máximo $\ln \Omega_{FD}$, con las condiciones $\sum N_i = N = \text{const.}$ y $\sum N_i \varepsilon_i = U = \text{const.}$ y demostrar que

$$N_i = \frac{g_i}{A e^{-\beta \varepsilon_i} + 1}$$

11.7. Considerar un sistema gaseoso con N moléculas diatómicas, indistinguibles y débilmente interactuantes:

(a) Cada molécula puede vibrar con la misma frecuencia ν , pero con una energía ε_i dada por

$$\varepsilon_i = \left(\frac{1}{2} + i\right) h\nu \quad (i = 0, 1, 2, \dots)$$

Demostrar que la función partición Z_v de vibración es

$$Z_v = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}.$$

(b) Cada molécula puede girar, y la función partición Z_r de rotación tiene la misma forma que para la traslación, salvo que se reemplaza el volumen V por el ángulo sólido total 4π , la masa por el momento de inercia I y el exponente $\frac{3}{2}$ (referido a los tres grados de libertad de traslación) por $\frac{2}{2}$, puesto que sólo hay dos grados de libertad de rotación. Escribir la función partición de rotación.

(c) Calcular la función de Helmholtz, teniendo en cuenta la traslación, la vibración y la rotación

(d) Calcular la presión.

(e) Calcular la energía.

(f) Calcular la capacidad calorífica molar a volumen constante.

11.8. Viniendo definida la velocidad media $\langle w \rangle$ por la ecuación

$$\langle w \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty w dN_w,$$

demostrar que

$$\langle w \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

11.9. (a) En la Figura 11.5, sea w_m el valor de w para el cual dN_w/dw es máxima. Calcular w_m .

(b) Elijase una nueva variable $x = w/w_m$, y calcular $dN_x/N dx$. ¿Cuál es el valor máximo de $dN_x/N dx$?

11.10. (a) Calcular $\langle 1/w \rangle$ y comparar con $1/\langle w \rangle$.

(b) Demostrar que el número de moléculas que golpean por unidad de tiempo y de área la pared es

$$\frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}.$$

11.11. El ensanchamiento Doppler de una franja espectral aumenta con la velocidad cuadrática media de los átomos en la fuente luminosa. ¿Cuál daría franjas espectrales más estrechas: una lámpara de mercurio 198 a 300 K o una lámpara de criptón 86 a 77 K?

11.12. ¿A qué temperatura es la energía cinética media de traslación de una molécula igual a la de un ion de la misma masa y con una sola carga que ha sido acelerado partiendo del reposo con una diferencia de potencial de (a) 1 V; (b) 1000 V; (c) 1 000 000 V? (Despreciar los efectos relativistas.)

11.13. Un horno contiene vapor de cadmio a la presión de 2.28 Pa y a la temperatura de 550 K. En una de las paredes del horno hay una rendija de 10^{-2} m de longitud y 10^{-5} m de anchura. Al otro lado de la pared se ha practicado un vacío muy elevado. Si se supone que todos los átomos que llegan a la rendija la atraviesan, ¿cuál es la intensidad del haz atómico?

11.14. Un recipiente de volumen V contiene un gas que se mantiene a temperatura constante. El gas se escapa lentamente por un pequeño orificio de área A . La presión exterior es tan baja que

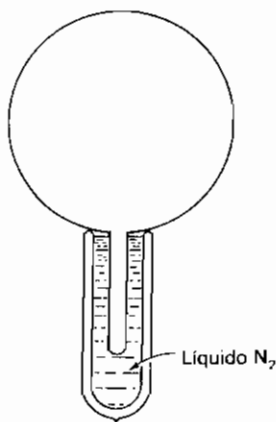


Figura P11.1.

ninguna molécula vuelve hacia adentro. Demostrar que la presión P en un instante τ cualquiera viene dada por

$$P = P_0 e^{-k'\tau},$$

siendo P_0 la presión inicial; y calcular k' en función de V , A y $\langle w \rangle$. (Suponer que todas las moléculas que llegan al orificio lo atraviesan.)

11.15. Un recipiente esférico de vidrio, de 0,1 m de radio, se mantiene a 300 K, a excepción de una prolongación de sección transversal 10^{-4} m^2 que está sumergida en nitrógeno líquido, como se indica en la Figura P11.1. El recipiente contiene vapor de agua que inicialmente está a la presión de 13,3 Pa. Suponiendo que toda molécula de agua que entre en la prolongación condensa sobre la pared y permanece allí, hallar el tiempo que debe transcurrir para que la presión descienda a $1,33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.

11.16. Un recipiente parcialmente lleno de mercurio y cerrado, a excepción de un orificio de 10^{-7} m^2 de área situado por encima del nivel del mercurio, se mantiene a 0°C dentro de un recinto en el que se hace continuamente el vacío. Al cabo de 30 días se encuentra que se han perdido $2,4 \times 10^{-5} \text{ kg}$ de mercurio. ¿Cuál es la presión de vapor del mercurio a 0°C ?

PROPIEDADES TERMICAS DE LOS SOLIDOS

12.1. MECANICA ESTADISTICA DE UN CRISTAL NO METALICO

Concluimos el Capítulo 9 con una discusión acerca de la capacidad calorífica a volumen constante de los sólidos cristalinos no metálicos (véase Sec. 9.11). A bajas temperaturas los valores experimentales de c_p y c_v presentan ambos prácticamente la misma variación con la temperatura. Sin embargo, a altas temperaturas c_p sigue aumentando, mientras c_v tiende al valor constante de $3R$, hecho que se conoce como *regla de Dulong y Petit*.

Los valores teóricos de $c_v = (\partial u / \partial T)_v$, siendo u la energía interna molar, se pueden calcular con ayuda de la mecánica estadística. En general, este cálculo es extremadamente complicado, pues son muchos y diferentes los fenómenos que contribuyen a la energía interna del sólido. Supongamos, por ejemplo, que el sólido es un cristal que tiene una red formada por moléculas, cada una de las cuales se compone de varios átomos; y, además, supongamos que existe, aproximadamente, un electrón libre por molécula. Entonces la energía interna total puede ser debida a:

1. Movimientos de traslación de los electrones libres.
2. Vibraciones de las moléculas alrededor de sus posiciones de equilibrio, denominadas para abreviar *vibraciones de la red*.
3. Vibraciones internas de los átomos dentro de cada molécula.
4. Rotación parcial de las moléculas.
5. Excitación de niveles superiores de energía de las moléculas.
6. Efectos anómalos.

Afortunadamente la totalidad de estos efectos no se presentan en todos los sólidos. Por ejemplo, en el caso de los no metales no existen movimientos de electrones libres, y en el caso de los metales la red está formada por átomos aislados cuyas partes componentes no giran ni vibran. Además no todos los efectos tienen lugar en todos los intervalos de temperatura. Así, los movimientos de los electrones libres de los metales sólo tienen un efecto apreciable sobre la capacidad calorífica a muy bajas temperaturas, por debajo de 20 K. Por encima de esta temperatura pueden ser ignorados. Análogamente, la excitación de niveles superiores de energía sólo tiene lugar a temperaturas muy altas y, por consiguiente, puede ser ignorada a temperaturas moderadas.

En esta sección nos limitaremos a considerar un cristal no metálico en el cual las posiciones de la red están ocupadas ya sea por un solo átomo o ion o por una molécula rígida cuyas vibraciones internas, rotaciones, excitaciones, etcétera, pueden no ser tenidas en cuenta. Nos referimos a las partículas que ocupan posiciones de la red como *puntos de la red* y supondremos que hay N de ellos. Tales puntos de la red están localizados en el espacio y, por consiguiente, son distinguibles por sus posiciones; además, se hallan estrechamente empaquetados e interaccionan muy fuertemente con sus vecinos. A primera vista parecería que en este caso son inútiles los métodos estadísticos descritos en el Capítulo 11 adecuados para partículas indistinguibles y débilmente interactuantes. Pero no sucede así. Dado que cada punto de la red tiene tres coordenadas x , y y z , el sistema con N puntos tiene $3N$ coordenadas. Si cada punto de la red experimenta un desplazamiento de su posición de equilibrio que sea pequeño comparado con la distancia entre puntos de la red, el cambio de energía potencial del cristal implicará muchos términos en los que habrá no sólo cuadrados de estos desplazamientos, sino también productos cruzados. En la teoría de las pequeñas oscilaciones se demuestra que *siempre* existe un nuevo conjunto de $3N$ coordenadas (funciones lineales de las coordenadas originales) tales que la energía potencial es la suma de exactamente $3N$ términos cuadráticos. En correspondencia a estas nuevas coordenadas, denominadas *coordenadas normales*, hay $3N$ momentos, y la energía cinética es la suma de $3N$ términos cada uno de los cuales contiene el cuadrado de un momento.

Una partícula que experimenta un movimiento armónico simple en la dirección x posee una energía igual a $\frac{1}{2}mp_x^2 + \frac{1}{2}kx^2$. El hecho de que la energía de N puntos vibrantes de la red venga dada por $3N$ expresiones de este tipo permite deducir que, cuando N puntos de la red experimentan pequeños desplazamientos, *el movimiento del cristal puede describirse como el de $3N$ osciladores armónicos simples independientes*.

Estos osciladores armónicos (o *modos normales*) *no están asociados a puntos individuales de la red*; cada uno supone el movimiento de todo el cristal. Esta conclusión es independiente del tipo de red cristalina y sólo es cierta cuando los desplazamientos de las posiciones de equilibrio son pequeños. Cuando se tienen vibraciones bastante grandes, se presentan efectos inarmónicos y las oscilaciones ya no son independientes. Realmente,

determinar las coordenadas normales de un cristal dado y calcular las diversas frecuencias de vibración de los $3N$ modos normales es un problema mecánico muy complicado. Es una circunstancia afortunada el hecho de que sea posible obtener considerable información aplicando la mecánica estadística a estos modos normales, junto con una cualquiera de las dos hipótesis simplificadoras —una debida a Einstein y otra a Debye.

Nuestro problema de mecánica estadística se ha reducido ahora al de $3N$ osciladores armónicos simples independientes (débilmente interactuantes), pero distinguibles. Supongamos que tenemos N_ν de tales osciladores vibrando cada uno de ellos con la misma frecuencia ν . De acuerdo con la teoría cuántica, la energía ϵ de cualquiera de estos osciladores sólo puede tener valores discretos:

$$\epsilon_i = (i + \frac{1}{2})h\nu \quad (i = 0, 1, 2, \dots), \quad (12-1)$$

siendo h la constante de Planck, 6.63×10^{-34} J·s. Supongamos que en un instante cualquiera un macroestado del cristal está especificado por:

N_0 osciladores con energía $\epsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu$

N_1 osciladores con energía $\epsilon_1 = \frac{3}{2} h\nu$

N_2 osciladores con energía $\epsilon_2 = \frac{5}{2} h\nu$

.....

Estos estados de energía son no-degenerados: esto es, no existe más que un estado cuántico con la misma energía. El número de modos según el cual N_ν vibradores pueden distribuirse entre los estados de energía, de acuerdo con el macroestado especificado, es igual al número de modos según los cuales N_ν objetos *distinguibles* (bolas coloreadas, objetos marcados, etc.) pueden distribuirse en cajas de forma que haya N_0 objetos en la caja 0, N_1 objetos en la caja 1, etc. Para fijar las ideas supongamos que sólo tenemos cuatro objetos a, b, c y d , a distribuir entre dos cajas de modo que un objeto esté en una caja y tres en la otra. El número de modos distintos en que cuatro objetos rotulados pueden disponerse en secuencia es $4! = 24$, como indica la Figura 12.1. Consideremos la disposición (macroestado) representada en la esquina superior izquierda, donde a está en la caja izquierda y b, c y d están en la derecha. Todos los restantes microestados con a en la caja izquierda (representados debajo de la línea de trazos) son superfluos, dado que implican simplemente un cambio de posición dentro de una caja. De las seis disposiciones de la izquierda sólo es preciso contar un sexto, o sea, $1/3!$. Lo mismo puede decirse de las disposiciones que corresponden a b en la caja izquierda, y así sucesivamente. Por consiguiente, el número total de disposiciones (permutaciones) distintas es $4!/3! = 4$.

En el caso general en el que N_ν vibradores se distribuyen entre estados de

a	bcd	b	cda	c	dab	d	abc
<hr/>							
a	bdc	b	cad	c	dba	d	acb
a	cdb	b	dac	c	abd	d	bca
a	cbd	b	dca	c	adb	d	bac
a	dbc	b	acd	c	bda	d	cab
a	dcb	b	adc	c	bad	d	cba

Figura 12.1. El número de microestados diferentes correspondientes al macroestado en el que un vibrador se halla en un estado de energía y tres vibradores están en el otro estado es igual a $4!/3! = 4$. Los cuatro microestados diferentes están encima de la línea de trazos; los situados por debajo son superfluos.

energía, con N_0 vibradores, es el estado con energía ε_0 , N_1 en el estado con energía ε_1 , etc., el número total de microestados, o sea, la probabilidad termodinámica Ω , viene dada por

$$\Omega = \frac{N_v!}{N_1! N_2! \cdots}, \quad (12-2)$$

que es la expresión dada en el Problema 11.5, donde se incluyó la degeneración. La entropía S se expresa como

$$\begin{aligned}
 S &= k \ln \Omega \\
 &= k(\ln N_v! - \ln N_1! - \ln N_2! - \cdots) \\
 &= k(N_v \ln N_v - N_v - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2 - \cdots) \\
 &= k(N_v \ln N_v - \sum N_i \ln N_i),
 \end{aligned}$$

que se debe hacer máxima, con las condiciones usuales,

$$\sum N_i = N_v = \text{const.},$$

y

$$\sum N_i \varepsilon_i = U_v = \text{const.}$$

Los detalles de este cálculo son idénticos a los del Capítulo 11, y sólo se darán los resultados. Se obtiene

$$N_i = N_v \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{Z_v}, \quad (12-3)$$

en donde Z_v es la función de partición

$$Z_v = \sum e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (12-4)$$

Las expresiones de U_v y la presión P son las mismas que para partículas indistinguibles, a saber,

$$U_v = N_v k T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_v}{\partial T} \right)_v, \quad (12-5)$$

$$P = N_v k T \left(\frac{\partial \ln Z_v}{\partial V} \right)_T. \quad (12-6)$$

Pero la expresión para la entropía es más sencilla:

$$S_v = N_v k \ln Z_v + \frac{U_v}{T}. \quad (12-7)$$

El cálculo de la función de partición es particularmente sencillo, ya que consiste simplemente en una progresión geométrica indefinida con razón inferior a la unidad:

$$\begin{aligned} Z_v &= e^{-h\nu/2kT} + e^{-3h\nu/2kT} + e^{-5h\nu/2kT} + \dots \\ &= e^{-h\nu/2kT} (1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \dots), \end{aligned}$$

$$\text{o sea,} \quad Z_v = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (12-8)$$

$$\ln Z_v = -\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} - \ln (1 - e^{-h\nu/kT}). \quad (12-9)$$

La energía U_v de N_v vibradores armónicos simples es

$$\begin{aligned} U_v &= N_v k T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_v) \\ &= N_v k T^2 \left[\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT^2} - \frac{-e^{-h\nu/kT} (h\nu/kT^2)}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right] \\ &= N_v \left(\frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right); \end{aligned}$$

por consiguiente, la energía media por vibrador es

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{U_v}{N_v} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (12-10)$$

En general, los $3N$ osciladores armónicos simples equivalentes *no* tienen la misma frecuencia. Sea dN_ν el número de osciladores cuya frecuencia se encuentra entre ν y $\nu + d\nu$. Entonces

$$dN_\nu = g(\nu) d\nu, \quad (12-11)$$

siendo $g(\nu)$ el número de vibradores por unidad de banda de frecuencias, que ha de determinarse para un cristal dado o clase de cristales y debe satisfacer la condición

$$\int dN_\nu = \int g(\nu) d\nu = 3N. \quad (12-12)$$

La energía de N partículas del cristal es

$$U = \int \langle \epsilon \rangle dN_\nu = \int \left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) g(\nu) d\nu, \quad (12-13)$$

y para esta cantidad de cristal la capacidad calorífica a volumen constante es

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \int \frac{(1/k)(h\nu/T)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} g(\nu) d\nu. \quad (12-14)$$

12.2. ESPECTRO DE FRECUENCIAS DE CRISTALES

La hipótesis más sencilla concerniente a las características de vibración de un cristal es la de Einstein, es decir, que los $3N$ osciladores armónicos equivalentes tienen la misma frecuencia ν_E (el subíndice E se refiere a Einstein), como esquematiza la Figura 12.2a. Entonces la Ecuación (12-14) se reduce a la siguiente forma sencilla:

$$C_V = 3N \frac{k(h\nu_E/kT)^2 e^{h\nu_E/kT}}{(e^{h\nu_E/kT} - 1)^2}.$$

Si definimos la *temperatura característica de Einstein* Θ_E mediante la expresión

$$\Theta_E = \frac{h\nu_E}{k} \quad (12-15)$$

y hacemos $N = N_A$ (número de Avogadro) —recordando que $N_A k = R$ (constante universal de los gases)— se obtiene

$$\frac{C_V}{3R} = \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}. \quad (12-16)$$

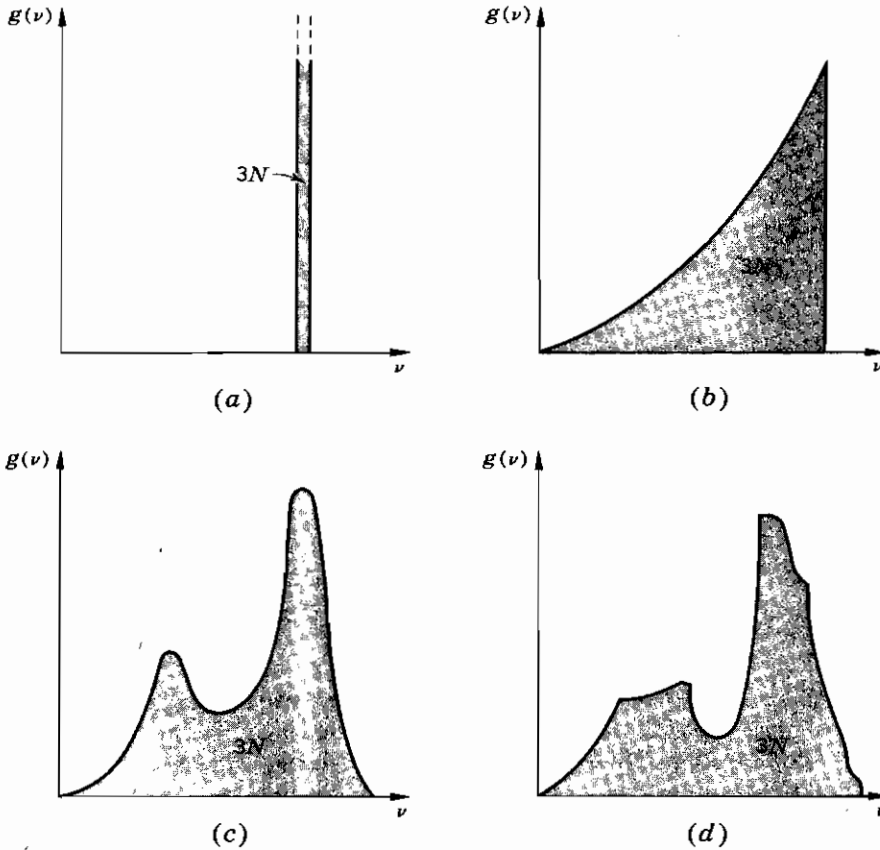


Figura 12.2. Espectros de frecuencia de las vibraciones de la red. (a) Aproximación de Einstein. (b) Aproximación de Debye. (c) Aproximación de Blackman. (d) Cálculo más riguroso.

Este fue el primer intento de aplicar la teoría cuántica al calor específico de los sólidos y, aunque la hipótesis de igualdad de frecuencias entre todos los osciladores armónicos equivalentes está lejos de justificarse, la expresión de Einstein tiene la misma forma general que las curvas de la Figura 9.12. Cuando $T \rightarrow \infty$, $c_v/3R \rightarrow 1$, de acuerdo con la regla de Dulong y Petit. Cuando $T \rightarrow 0$, $c_v/3R$ tiende a cero, de acuerdo con la experiencia; pero tiende a cero exponencialmente, lo cual es más rápido de lo que indica la experiencia.

La otra aproximación la realizó Debye, quien calculó una distribución de frecuencias con la hipótesis de que un cristal era un medio continuo, soporte de ondas estacionarias longitudinales y transversales. Con esta hipótesis fue fácil demostrar la existencia de un espectro continuo de frecuencias, partiendo de cero y terminando en una frecuencia ν_m máxima, según la sencilla relación

$$g(\nu) = \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2. \quad (12-17)$$

Puede observarse que $\int g(v) dv$ es igual a $3N$. La aproximación de Debye está esquematizada en la Figura 12.2b.

Sustituyendo la aproximación de Debye en la Ecuación (12-14), resulta

$$\frac{C_V}{3Nk} = \int_0^{v_m} \frac{(3v^2/v_m^3)(h\nu/kT)^2 e^{h\nu/kT} dv}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}.$$

Conviene definir una nueva variable de integración x , siendo

$$x = \frac{h\nu}{kT} \quad \text{y} \quad x_m = \frac{h\nu_m}{kT} = \frac{\Theta}{T},$$

y la *temperatura característica de Debye*

$$\Theta = \frac{h\nu_m}{k}. \quad (12-18)$$

Con estas nuevas magnitudes, y con $N = N_A$,

$$\frac{c_V}{3R} = \frac{3}{(\Theta/T)^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (12-19)$$

Cuando $T \rightarrow \infty$, el límite superior de la integral es pequeño, y el integrando calculado para valores pequeños de x se reduce a x^2 y, al integrar, da $\frac{1}{3}(\Theta/T)^3$. Por tanto, $c_V/3R \rightarrow 1$, como exige la regla de Dulong y Petit.

Para hallar el límite de $c_V/3R$ cuando $T \rightarrow 0$, resulta conveniente expresar la Ecuación (12-19) de modo distinto, mediante la integración por partes.

$$\begin{aligned} \frac{3}{(\Theta/T)^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} &= \frac{3}{(\Theta/T)^3} \int_0^{\Theta/T} x^4 d\left(\frac{-1}{e^x - 1}\right) \\ &= \frac{3}{(\Theta/T)^3} \left[\int_0^{\Theta/T} \frac{4x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{(\Theta/T)^4}{e^{\Theta/T} - 1} \right]; \end{aligned}$$

por consiguiente,

$$\frac{c_V}{3R} = 4 \cdot \frac{3}{(\Theta/T)^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3(\Theta/T)}{e^{\Theta/T} - 1}. \quad (12-20)$$

Cuando $T \rightarrow 0$,

$$\frac{3(\Theta/T)}{e^{\Theta/T} - 1} \rightarrow 0,$$

y

$$\int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \rightarrow \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3! \zeta(4),$$

Tabla 12.1. Capacidad calorífica de Debye

$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{c_V}{3R}$	$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{c_V}{3R}$	$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{c_V}{3R}$
0	0	0.175	0.293	0.7	0.916
0.025	0.00122	0.20	0.369	0.8	0.926
0.050	0.00974	0.25	0.503	0.9	0.942
0.075	0.0328	0.3	0.613	1.0	0.952
0.100	0.0758	0.4	0.746	1.2	0.963
0.125	0.138	0.5	0.825	1.5	0.980
0.150	0.213	0.6	0.869	2.0	0.988

siendo $\zeta(4)$ una función zeta de Riemann* igual a

$$\zeta(4) = 1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \cdots = \frac{\pi^4}{90}.$$

Por tanto,

$$\frac{c_V}{3R} \rightarrow 4 \cdot \frac{3}{(\Theta/T)^3} \frac{3! \pi^4}{90} = \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3.$$

Dado que $4\pi^4/5 = 77.9$, y a bajas temperaturas $c_V = c_P = c$, podemos escribir la ley T^3 de Debye en cualquiera de estas dos formas:

$$\left. \begin{aligned} \frac{c}{3R} &= 77.9 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \\ \text{o} \quad c &= \frac{(125)^3 \text{ mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \end{aligned} \right\} \left(\text{para } \frac{T}{\Theta} < 0.04 \right) \quad (12-21)$$

El curso completo de $c_V/3R$ dado por la Ecuación (12-19) o (12-20) no puede reducirse a una expresión sencilla, sino que ha de calcularse numéricamente. Los resultados de este cálculo figuran en la Tabla 12.1 y se representan en la Figura 12.3. En el *AIP Handbook* se encontrará una tabla más completa.

12.3. PROPIEDADES TERMICAS DE NO METALES

La hipótesis fundamental de la teoría de Debye, que conduce a una función cuadrática sencilla para $g(v)$, como indica la Figura 12.2b, es muy imperfecta si se compara con funciones deducidas teóricamente, como la de Blackman representada en la Figura 12.2c. Resulta asombroso que la curva de Debye, en la Figura 12.3, esté tan de acuerdo con la experiencia. Sólo cuando se

* Véase Apéndice D.

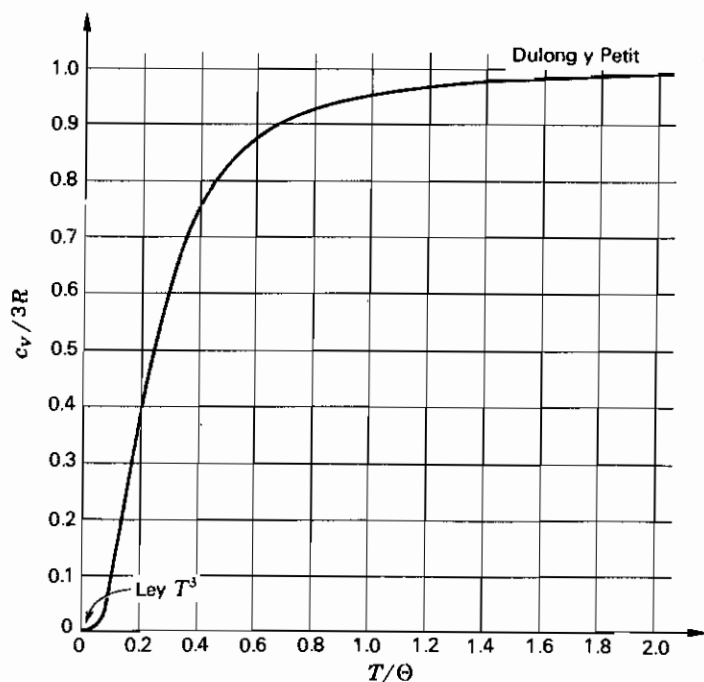


Figura 12.3. Capacidad calorífica de Debye.

miden con gran precisión las capacidades caloríficas aparecen desviaciones respecto de la curva de Debye. Estas desviaciones se obtienen como sigue. El valor experimental preciso de $c_v/3R$ a una temperatura T conocida se compara con la curva de Debye de la Figura 12.3, y se obtiene el correspondiente valor de T/Θ ; de éste se deduce el valor de Θ . Esto se realiza para un cierto número de temperaturas. Si coincidieran todos los valores de Θ , la teoría de Debye se cumpliría perfectamente. Sin embargo, no sucede así, como muestran los puntos experimentales de la Figura 12.4. El cálculo exacto del espectro de frecuencias de las vibraciones de la red es tarea muy complicada y tediosa. El uso de calculadoras constituye una gran ayuda en los cálculos numéricos, y los físicos obtienen éxitos razonables al interpretar las capacidades caloríficas observadas experimentalmente.

El modelo de Debye, aunque imperfecto en el intervalo de temperaturas medias, es muy exacto a temperaturas muy bajas, por debajo de $\Theta/100$, dentro de la zona en donde se cumple la ley T^3 . La razón puede verse en las curvas (b), (c) y (d) de la Figura 12.2. A muy bajas temperaturas, sólo son excitadas las pequeñas frecuencias de vibración de la red, de modo que sólo hay que considerar las partes iniciales de las curvas. Independientemente del rigor en el cálculo de $g(v)$, el segmento inicial de $g(v)$ es siempre cuadrático. Por tanto, se puede esperar que, a muy bajas temperaturas, la ley T^3 de Debye se cumpla estrictamente y también que el valor de Θ obtenido a partir

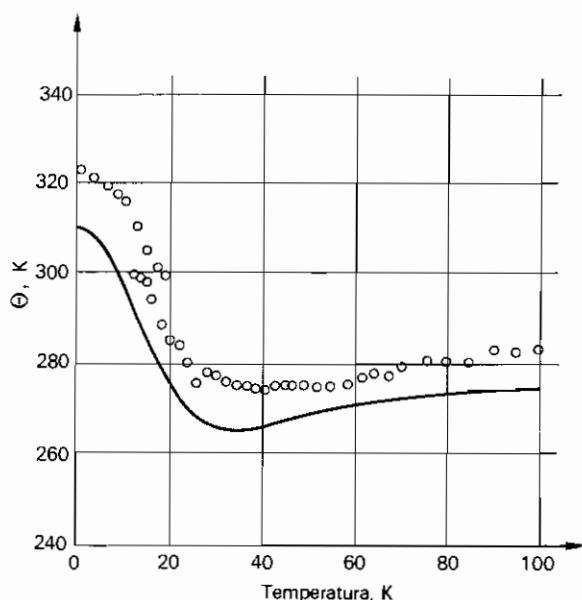


Figura 12.4. Variaciones de Θ con T para el NaCl. (Curva calculada por Lundquist, Lundstrom, Tenerz y Waller.)

de tales medidas coincida con el valor correcto de Θ en el cero absoluto. Utilizando la ley T^3 de la forma

$$c_V = \left(\frac{125}{\Theta}\right)^3 T^3 \quad \frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}},$$

y dividiendo ambos miembros por T , resulta

$$\frac{c_V}{T} = \left(\frac{125}{\Theta}\right)^3 T^2 \quad \frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}.$$

La gráfica de la Figura 12.5 nos muestra lo bien que se cumple la ley entre 0 y 4.5 K para el KCl. En la Tabla 12.2 figuran los valores de Θ para un cierto número de no metales en las proximidades del cero absoluto.

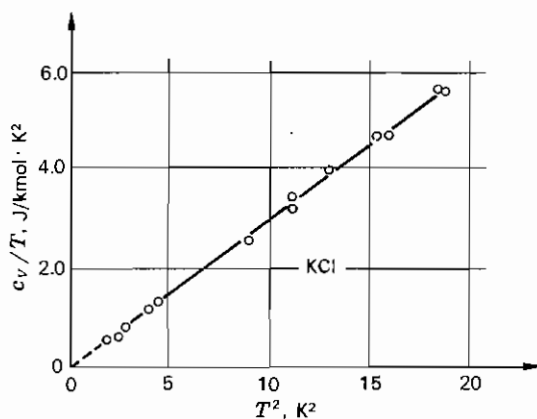


Figura 12.5. Comprobación de la ley T^3 de Debye para el KCl. (Keesom y Pearlman.)

Tabla 12.2. Temperaturas Debye para no metales

No metal	Θ , K	No metal	Θ , K
^3He (bcc)	16	KBr	174
^4He (hc)	26	KCl	-235
Ne	75	KF	336
Ar	93	KI	132
Kr	72	RbBr	131
Xe	64	RbCl	165
Se	90	RbI	103
Te	153	InSb	200
As	282	CaF ₂	510
Ge	370	SiO ₂	470
Si	640	Fe ₂ O ₃	660
C (grafito)	420	FeSe ₂	366
C (diamante)	2230	FeS ₂	637
LiCl	422	MgO	946
LiF	732	ZnS	315
NaBr	225	TiO ₂	760
NaCl	321	NiSe ₂	297
NaF	492	Bi ₂ Te ₃	155
NaI	164	H ₂ O	192

12.4. PROPIEDADES TERMICAS DE LOS METALES

En un cristal metálico las posiciones de la red están ocupadas por átomos metálicos aislados cuyas vibraciones obedecen a las mismas leyes que se han hallado para los no metales. Sin embargo, además de las vibraciones de la red, hay electrones libres cuyo número es del mismo orden de magnitud que el número de átomos, y cuyos movimientos se asemejan mucho a los de las moléculas de un gas. Si la teoría clásica de un gas ideal fuera válida para el gas de electrones de un metal, la capacidad calorífica molar a volumen constante debería aumentarse a *todas las temperaturas* en el valor constante $\frac{3}{2}R$. Por tanto, a altas temperaturas, en lugar de alcanzar el valor de $3R$ de Dulong y Petit, debería alcanzarse el valor $\frac{9}{2}R$, o sea, $37 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ aproximadamente; y a bajas temperaturas, c_V no debería acercarse a cero al tender T a cero, sino aproximarse a $\frac{3}{2}R$. El hecho de que la variación de c_V con la temperatura para los metales presente las mismas características generales que para los no metales fue un enigma hasta que Sommerfeld aplicó la estadística cuántica (estadística de Fermi-Dirac) a los electrones libres en el metal, y demostró que la contribución de los electrones a la capacidad calorífica de un metal depende linealmente de T y sólo es apreciable a bajas temperaturas, cuando es pequeño el término T^3 de Debye. A temperaturas más altas, el término lineal es pequeño comparado con el efecto de las vibraciones de la red. Más adelante, cuando hayamos estudiado otras propiedades térmicas de los metales, volveremos sobre esta cuestión.

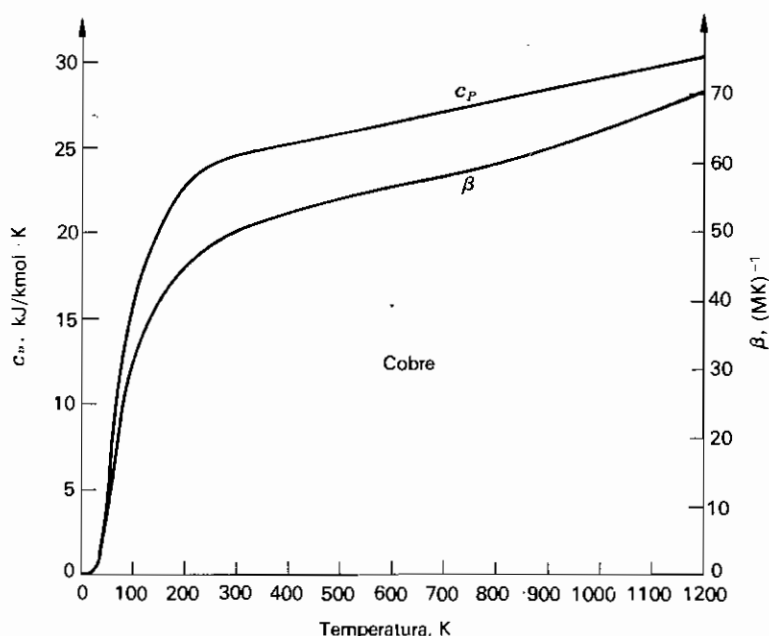


Figura 12.6. La variación con la temperatura de c_p y β para el cobre es análoga a la de los no metales. (Comparar con la Figura 9.6.)

Tanto c_p como β , para los metales, son insensibles a cambios moderados de presión y varían con la temperatura del mismo modo que en los no metales. Las gráficas para el cobre (como metal típico) de la Figura 12.6 se pueden comparar con las del NaCl en la Figura 9.6, pudiendo observar que tanto c_p como β son nulos en el cero absoluto y que crecen rápidamente entre 0 y 50 K. A temperaturas más altas las curvas se hacen horizontales, pero no tienden a valores asintóticos. Para los metales, la variación de β con la temperatura muestra una curiosa regularidad, indicada en la Figura 12.7, en la que puede verse que cuanto más alto es el punto de fusión, tanto menor es el coeficiente de dilatación. En consecuencia, en el intervalo de temperatura comprendido entre el cero absoluto y el punto de fusión, todos los metales se dilatan aproximadamente la misma fracción de sus volúmenes iniciales. Parece así que un metal como el estaño, al advertir que va a fundir pronto, se dilata rápidamente con la temperatura, mientras que el platino, con un elevado punto de fusión, disminuye su ritmo de dilatación.

En la Figura 12.8 se observa que las compresibilidades isoterma y adiabática del cobre varían con la temperatura como lo hacen las del NaCl, que se representan en la Figura 9.7. La variación completa de las propiedades térmicas del cobre con la temperatura se da en la Tabla 12.3, así como en la Figura 12.9 se comparan c_p y c_v . Obsérvese que, por encima de 700 K, el c_v del cobre sobrepasa el valor de Dulong y Petit. Más adelante veremos que

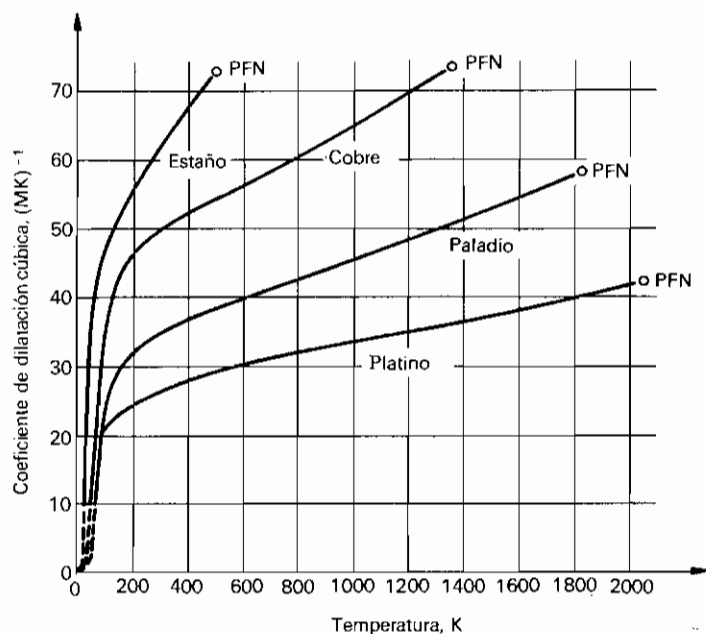


Figura 12.7. Variación normal con la temperatura del coeficiente de dilatación cúbica de los metales. (PFN, punto de fusión normal.)

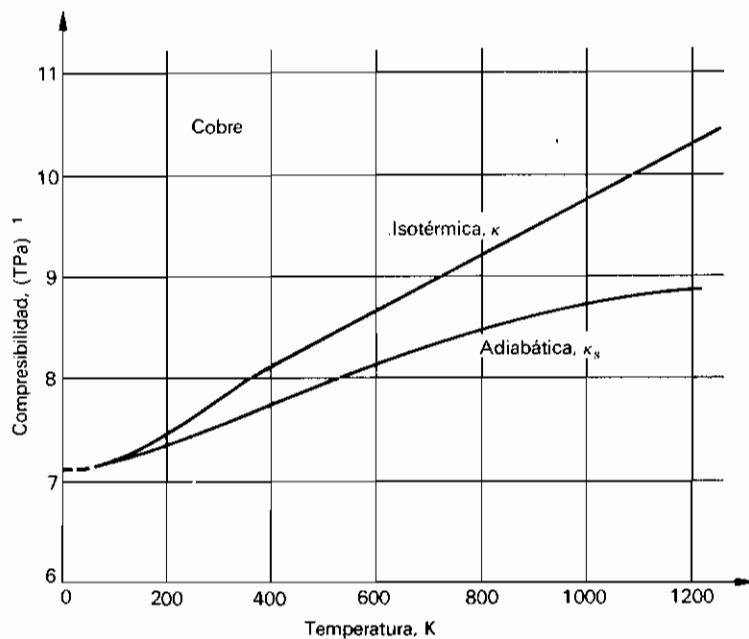


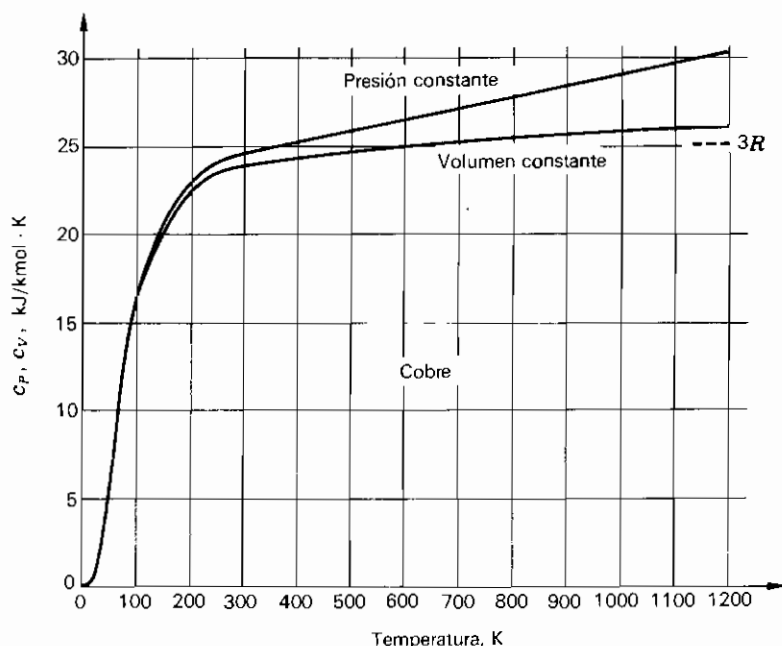
Figura 12.8. Variación de las compresibilidades isotérmica y adiabática del cobre con la temperatura.

Tabla 12.3. Propiedades térmicas del cobre

T , K	c_p kJ/mol K	β , (MK) ⁻¹	κ (TPa) ⁻¹	v lit/kmol	c_v kJ/kmol K	κ_s , (TPa) ⁻¹
50	6.25	11.4	7.13	7.00	6.24	7.12
100	16.1	31.5	7.21	7.01	16.0	7.19
150	20.5	40.7	7.34	7.02	20.3	7.27
200	22.8	45.3	7.49	7.03	22.4	7.34
250	24.0	48.3	7.63	7.04	23.5	7.44
300	24.5	50.4	7.78	7.06	23.8	7.54
500	25.8	54.9	8.39	7.12	24.5	7.95
800	27.7	60.0	9.23	7.26	25.4	8.49
1200	30.2	70.2	10.31	7.45	26.0	8.89

esta capacidad calorífica adicional es atribuible al gas de electrones libres en el interior del metal.

El gas de electrones libres de un metal difiere de un gas ordinario en dos aspectos fundamentales. En un gas ordinario, el número de estados cuánticos accesibles a las moléculas del gas es mucho mayor que el número de moléculas ($g_i \gg N_i$), mientras que en un metal el número de estados cuánticos y el de electrones son comparables. Veamos cómo sucede esto. Un electrón que se mueve más o menos libremente en el interior de un cubo de metal de

Figura 12.9. Variación con la temperatura de c_p y c_v para el cobre.

arista L y volumen $V=L^3$ tiene una energía cinética ε dada por la misma expresión desarrollada en el Capítulo 11 para una molécula que se mueve dentro de una caja cúbica, es decir,

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2),$$

siendo m la masa de un electrón y n_x , n_y y n_z números enteros muy grandes. Cada terna de valores de n_x , n_y y n_z se refiere a un estado cuántico, y todos los estados cuánticos referentes a una energía ε se encuentran sobre la superficie de una esfera de radio r en un espacio en el que n_x , n_y y n_z son coordenadas cartesianas y

$$r^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2.$$

Los estados cuánticos referidos a un intervalo de energía comprendido entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$ se hallan entre las esferas de radios r y $r + dr$, y el número de tales estados es el volumen de la parte positiva de esta capa esférica. Dado que

$$r^2 = \frac{8mL^2}{h^2} \varepsilon,$$

entonces

$$2r \, dr = \frac{8mL^2}{h^2} d\varepsilon,$$

y el volumen de la capa esférica comprendida entre r y $r + dr$ es $4\pi r^2 \, dr$. Por consiguiente, el número de estados cuánticos $g \, d\varepsilon$ con energía entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$ es la octava parte de este volumen, o sea,

$$g \, d\varepsilon = \frac{1}{8} \cdot 4\pi r^2 \, dr = \frac{\pi}{4} r \cdot 2r \, dr$$

$$= \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{8mL^2}{h^2} \varepsilon^{1/2}} \frac{8mL^2}{h^2} d\varepsilon,$$

o

$$g = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}. \quad (12-22)$$

Se ve que el número g de estados cuánticos por intervalo de energía unidad depende de $m^{3/2}$. Dado que un electrón tiene una masa de sólo $1/10\,000$, aproximadamente, de la de un átomo de helio, se deduce que, para una energía dada, puede haber $(10^{-4})^{3/2}$, o sea, 10^{-6} menos estados cuánticos para un gas de electrones que para un gas ordinario. Además, en un volumen dado (por ejemplo, 1 cm^3), puede haber 10^{19} átomos de helio, mientras que en el mismo volumen de metal puede haber unos 10^{23} electrones libres, admitiendo un electrón libre por átomo de metal. Con 10^4 electrones más y

unos 10^{-6} estados cuánticos menos es evidente que el número de electrones y el número de estados cuánticos son comparables.

Ahora bien, según el principio de exclusión de Pauli, sólo dos electrones (con espín opuesto) pueden ocupar el mismo estado cuántico. A la temperatura del cero absoluto, no todos los electrones pueden estar en el estado de mínima energía; en lugar de ello, todos los estados de energía están llenos para una energía ε_F , denominada *energía de Fermi*. Supongamos que un volumen V de metal contiene N electrones libres. En el cero absoluto, el número de estados ocupados por estos electrones es $N/2$, siendo, en virtud de la Ecuación (12-22),

$$\frac{N}{2} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{1/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon,$$

$$\text{o} \quad \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2}. \quad (12-23)$$

Para apreciar el orden de magnitud de la energía de Fermi, resulta instructivo calcular la temperatura de un gas ordinario a la cual una molécula tendría la energía ε_F . Esta temperatura, llamada *temperatura de Fermi*, se define como

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k}, \quad (12-24)$$

siendo k la constante de Boltzmann. De la Ecuación (12-23) resulta

$$T_F = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2mk} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (12-25)$$

El volumen molar del cobre es $7.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$; y suponiendo un electrón libre por cada dos átomos de cobre, $N = 3.0 \times 10^{26}$ electrones por kilomol. Por tanto,

$$T_F = 0.24 \frac{(6.6)^2 \times 10^{-68} \times 12 \times 10^{18}}{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 1.4 \times 10^{-23}},$$

o sea, $T_F \sim 50\,000 \text{ K}$.

Esto significa que los electrones estrechamente empaquetados de un metal en el *cero absoluto* tienen la energía que tendría un gas ordinario a $50\,000 \text{ K}$. Esta energía, conocida por *energía en el punto cero* de un gas de electrones, puede ser de varios cientos de miles de julios por mol.

Cuando la temperatura de un metal aumenta hasta un valor T , sólo aquellos electrones cuyas energías estén próximas a ε_F pueden elevarse a estados más altos, de modo que el aumento de energía por unidad de elevación de temperatura dU/dT , que es la capacidad calorífica, es pequeño.

Para calcular esta contribución electrónica a la capacidad calorífica molar c_e del metal es necesario desarrollar una estadística de partículas indistinguibles que cumplan el principio de exclusión de Pauli y donde $g_i \approx N_i$. Se trata de la *estadística Fermi-Dirac* (véase Prob. 11.6), formulada por primera vez por Fermi y Dirac. Cuando un sistema que cumple este tipo de estadística llega al equilibrio, resulta fácil demostrar que el número N_i de partículas con energía ε viene dado por

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_F)/kT} + 1},$$

y la energía U del sistema completo de N partículas es

$$U = \frac{3N/V}{2\varepsilon_F^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/kT} + 1}.$$

El cálculo de esta integral es difícil. Cuando T/T_F es pequeño, el integrando puede desarrollarse en serie e integrarse término a término. Conservando sólo los dos primeros términos,

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 - \dots \right],$$

y

$$C_V = Nk \frac{\pi^2 kT}{2 \varepsilon_F} + \dots.$$

Designando la constante por γ' , la capacidad calorífica molar puede escribirse

$$\boxed{c_e = \gamma' T} \quad (\text{para } T \ll T_F). \quad (12-26)$$

En la Figura 12.10 se representa la gráfica completa de c_e , pudiendo observarse que cuando $T \approx T_F$, entonces $c_e \approx \frac{3}{2} R$. En la parte lineal de la curva,

$$c_e = \left(31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \frac{T}{T_F} \quad (\text{para } T/T_F < 0.2).$$

Previamente se mencionó que a 1200 K el c_V del cobre excede al valor de Dulong y Petit, como indica la Figura 12.9. A esta temperatura, la contribución electrónica es

$$c_e = \left(31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \frac{1200}{50\,000} = 0.75 \text{ J/mol} \cdot \text{K},$$

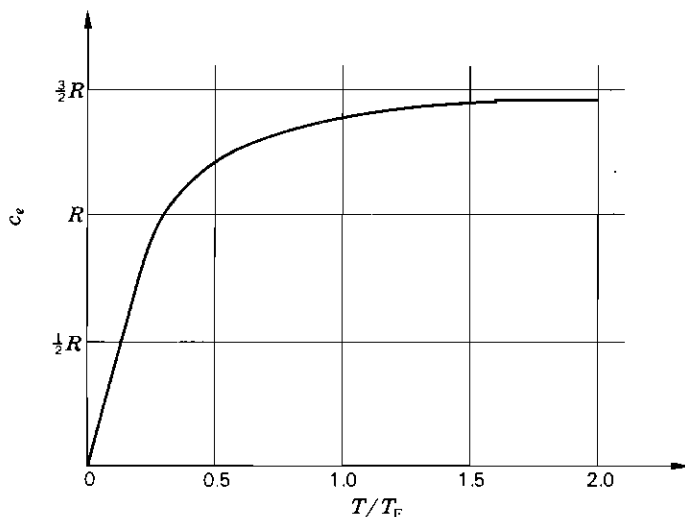


Figura 12.10. Variación de la capacidad calorífica de un gas de electrones con la temperatura.

y cuando esto se suma a los $25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ de la contribución de la red, resulta $25.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, que coincide bastante bien con el valor de $26 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ indicado en la Figura 12.9.

La zona de máximo interés en el estudio del gas de electrones de un metal es la de bajas temperaturas ($T < \Theta/25$), donde se cumple la ley T^3 de Debye. En esta zona, la capacidad calorífica total en $\text{mJ/mol} \cdot \text{K}$ viene dada por

$$c = \left(\frac{125}{\Theta} \right)^3 T^3 + \gamma' T,$$

relación deducida por primera vez por Sommerfeld. Dividiendo por T , se obtiene

$$\frac{c}{T} = \left(\frac{125}{\Theta} \right)^3 T^2 + \gamma'; \quad (12-27)$$

por consiguiente, una gráfica de c/T en función de T^2 sería una recta con pendiente $(125/\Theta)^3$ y ordenada en el origen γ' . Las medidas experimentales realizadas en los laboratorios Westinghouse con cobre, plata y oro, representadas en la Figura 12.11, verifican perfectamente la Ecuación (12-27) y proporcionan valores fiables de Θ y γ' . En la Tabla 12.4 se dan valores de Θ y γ' para otros metales.

Es interesante el hecho de que los electrones de conducción de un metal

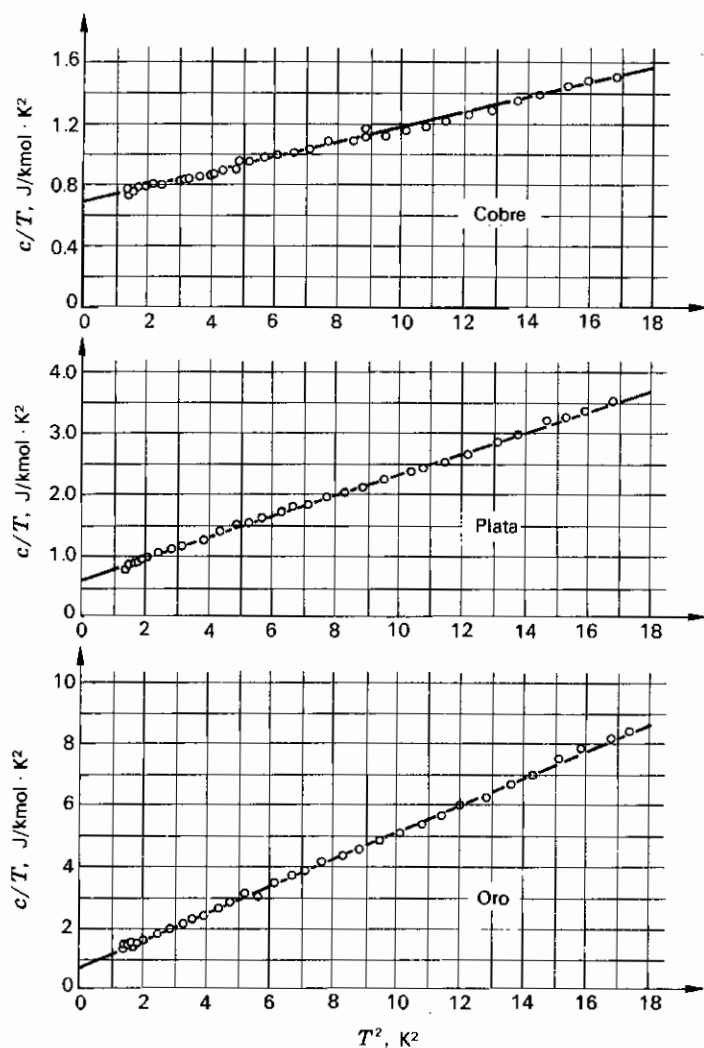


Figura 12.11. Medidas de la capacidad calorífica realizadas por Corak, Garfunkel, Satterthwaite y Wexler.

contribuyen tanto a la dilatación térmica como a la capacidad calorífica, y, de acuerdo con la misma relación,

$$\beta = aT + bT^3, \quad (12-28)$$

en la que el término lineal representa la contribución electrónica y el término cúbico la debida a la red. La Figura 12.12 muestra una comprobación de esta ecuación en el caso del paladio, y los valores numéricos de a y b figuran en la Tabla 12.5.

Tabla 12.4. Temperaturas Debye y constantes electrónicas de algunos metales

Metal	Θ , K	γ' , $\frac{J}{\text{kmol} \cdot \text{K}^2}$	Metal	Θ , K	γ' , $\frac{J}{\text{kmol} \cdot \text{K}^2}$	Metal	Θ , K	γ' , $\frac{J}{\text{kmol} \cdot \text{K}^2}$
Li	344	1.63	Rb	56	2.4	Yb	120	2.9
Be	1440	0.17	Sr	147	3.6	Lu	210	11.3
Na	158	1.4	Y	280	10.2	Hf	252	2.16
Mg	400	1.3	Zr	291	2.80	Ta	240	5.9
Al	428	1.35	Nb	275	7.79	W	400	1.3
K	91	2.1	Mo	450	2.0	Re	430	2.3
Ca	230	2.9	Ru	600	3.3	Os	500	2.4
Sc	360	10.7	Rh	480	4.9	Ir	420	3.1
Ti	420	3.5	Pd	274	9.42	Pt	240	6.8
V	380	9.8	Ag	225	0.650	Au	165	0.69
Cr	630	1.40	Cd	209	0.69	Hg	72	1.79
Mn	410	14	In	108	1.6	Tl	79	1.47
Fe	420	3.1	Sn	199	1.78	Pb	105	3.0
Co	445	4.7	Sb	211	0.112	Bi	119	0.021
Ni	450	7.1	Cs	38	3.2	Th	163	4.3
Cu	343	0.688	Ba	110	2.7	U	207	10.0
Zn	327	0.65	La	142	10	Pu	160	13
Ga	320	0.60	Dy	210	—			
As	282	0.19	Tm	200	10.5			

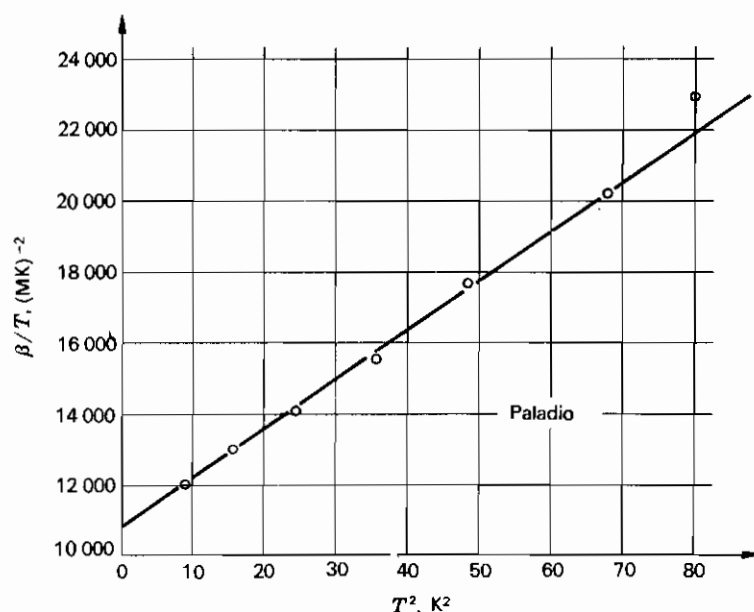


Figura 12.12. Dilatación térmica del paladio para demostrar el efecto de los electrones de conducción. (G. K. White, 1961.)

Tabla 12.5. Dilatación de algunos metales a bajas temperaturas ($\beta = aT + bT^3$)

Metal	$a, (\text{MK})^{-2}$	$b, (\text{kK})^{-4}$	Metal	$a, (\text{MK})^{-2}$	$b, (\text{kK})^{-4}$
Mo	1290	11.4	Al	3300	72
W	90	13.5	Pb	3000	4200
Re	2700	20.4	Mg	3600	126
Pt	6600	177	Ta	3100	96
Cd	600	1140	Pd	10 800	129

PROBLEMAS

12.1. En la Sección 12.1 se demostró que la función de partición de un cristal de Einstein es

$$Z = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}.$$

Si el cristal está formado por N_A puntos de la red, calcular (a) la función F de Helmholtz, (b) la presión P y (c) la entropía S . (d) Expresar en función de Θ_E la energía del punto cero.

12.2. Utilizando la aproximación de Debye, demostrar que la energía total U de N_A puntos de la red ($3N_A$ osciladores armónicos independientes) es

$$U = \frac{9}{8}RT\Theta + \frac{9RT}{(\Theta/T)^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

¿Cuál es la interpretación del término $\frac{9}{8}RT\Theta$?

12.3. Representar sobre una misma figura la curva de Einstein $c_V/3R$ en función de T/Θ_E y la de Debye $c_V/3R$ en función de T/Θ . Comparar ambas curvas.

12.4. Un sistema se compone de N_A partículas indistinguibles e independientes, cada una de las cuales es capaz de existir en sólo dos estados de energía no degenerados, 0 y ϵ .

(a) ¿Cuál es la función partición?

(b) Calcular la energía.

(c) Calcular c_V .

(d) Representar c_V/R en función de kT/ϵ desde $kT/\epsilon=0$ hasta 1.

12.5. Dado un cristal que eumple la aproximación de Debye, con Θ función solamente de V , suponiendo que la entropía S es función de T/Θ y definiendo Γ por la ecuación

$$\Gamma = - \frac{d \ln \Theta}{d \ln V}.$$

(a) Demostrar que

$$\Gamma = \frac{\beta V}{C_V \kappa}.$$

[Indicación: Utilizar la tercera relación de Maxwell.]

(b) Calcular Γ para el NaCl a algunas temperaturas, utilizando la Tabla 9.2, y representar Γ en función de T .

(c) Demostrar que

$$\gamma = 1 + \Gamma \beta T.$$

12.6. La función de partición de un cristal de Debye es

$$\ln Z = -\frac{9}{(\Theta/T)^3} \int_0^{\Theta/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx.$$

(a) Demostrar que

$$\ln Z = -3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) + \frac{9}{(\Theta/T)^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

(b) Calcular la función de Helmholtz.

(c) Demostrar que la ecuación de estado del cristal viene dada por

$$PV + f(V) = \Gamma(U - U_0),$$

siendo U_0 la energía en el punto cero.

CAPITULO
TRECE

CAMBIOS DE FASE DE ORDEN SUPERIOR. FENOMENOS CRITICOS

13.1. EFECTO JOULE-KELVIN

En este capítulo estudiaremos el comportamiento de sustancias puras durante el paso de una fase a otra. En los cambios de fase de primer orden, los mejor conocidos, es decir, la fusión del hielo y la vaporización de agua, las regiones de temperatura y presión, son fácilmente accesibles sin aparatos especiales. Sin embargo, algunas de las sustancias más interesantes, tales como nitrógeno, hidrógeno y helio, en cuyos cambios de fase siguen existiendo problemas no resueltos, deben observarse a bajas temperaturas. Por consiguiente, es importante saber cómo se alcanzan y mantienen estas bajas temperaturas. El primer paso consiste en licuar el aire, y el modo más económico de realizarlo se obtiene utilizando *el efecto Joule-Kelvin* o *experimento del tapón poroso*, como se llamaba anteriormente.

En esta experiencia un gas se somete a un proceso continuo de estrangulación. Por medio de una bomba se mantiene una presión constante a un lado del tapón poroso, y otra presión, también constante pero más baja, al otro lado. En los experimentos originales de Joule y Kelvin se utilizó un tapón de algodón y el gas fluía a través de él paralelamente al eje del tubo. En las mediciones actuales se utiliza una copa de un material poroso resistente, capaz de soportar grandes esfuerzos, que permite el paso del gas a su través en dirección radial. Se toman rigurosas precauciones para conseguir un buen aislamiento térmico para el tapón y la porción de tubo próxima al mismo. La presión y temperatura del gas a ambos lados del tapón se miden con manómetros y termómetros apropiados.

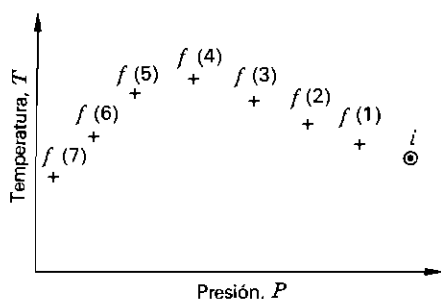


Figura 13.1. Estados isoentálpicos de un gas.

La experiencia se realiza del siguiente modo. Se eligen arbitrariamente la presión P_i y la temperatura T_i del lado de alta presión. Se fija la presión del otro lado en un cierto valor P_f menor que P_i y se mide la temperatura T_f del gas. Se mantienen constantes P_i y T_i ; se varía P_f y se mide el valor correspondiente de T_f . Esto se realiza para un cierto número de valores distintos de P_f , midiendo en cada caso la correspondiente T_f . En la experiencia, P_f es la variable independiente y T_f la variable dependiente. Así se obtiene un conjunto de puntos sobre un diagrama TP , siendo uno de ellos $P_i T_i$ y los otros los distintos P_f y T_f , que en la Figura 13.1 se indican con los números del (1) al (7). Aunque los puntos representados en la figura no se refieren a un gas particular, son característicos de la mayor parte de gases. Puede observarse que si entre los estados $P_i T_i$ y $P_f T_f$ (3) tiene lugar un proceso de estrangulación, se produce una elevación de temperatura. Sin embargo, entre $P_i T_i$ y $P_f T_f$ (7) existe un descenso de temperatura. En general, el cambio de temperatura de un gas al pasar por un tabique poroso depende de las tres magnitudes P_i , T_i y P_f y puede ser un aumento, una disminución o no producirse cambio alguno.

De acuerdo con los principios desarrollados en la Sección 9.1, los ocho puntos de la Figura 13.1 representan estados de equilibrio de cierta masa constante de gas (por ejemplo, 1 kg) en los cuales el gas tiene la misma entalpía. Todos los estados de equilibrio del gas correspondiente a esta entalpía deben estar situados sobre una curva determinada, y es razonable suponer que esta curva puede obtenerse dibujándola de modo que pase por estos puntos. Tal curva se denomina *isoentálpica*. El lector deberá comprender que una curva isoentálpica no es la gráfica de un proceso de estrangulación. Tal gráfica no es posible dibujarla debido a que en cualquier proceso de estrangulación los estados intermedios por los que pasa el gas no pueden definirse por medio de coordenadas termodinámicas. Una curva isoentálpica es el lugar de todos los puntos que representan estados de equilibrio de la misma entalpía. El experimento del tabique poroso se realiza para conseguir algunos de estos puntos, y los restantes se obtienen por interpolación.

Cambiamos ahora la temperatura T_i del lado de alta presión, manteniendo P_i constante. Variamos de nuevo P_f , midiendo las correspondientes T_f . Al representar el nuevo $P_i T_i$ y los nuevos $P_f T_f$ se obtiene otro conjunto de

puntos que determinan otra isoentálpica a la que corresponde una entalpia distinta. De este modo se obtienen una serie de curvas isoentálpicas. En la Figura 13.2 se indica tal serie para el nitrógeno.

El valor numérico de la pendiente en un punto cualquiera de una isoentálpica sobre un diagrama TP se denomina *coeficiente Joule-Kelvin* y se designará por μ . Así,

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h. \quad (13-1)$$

El lugar de todos los puntos para los cuales el coeficiente Joule-Kelvin es nulo, es decir, el lugar de los máximos de las curvas isoentálpicas, se llama *curva de inversión* y en la Figura 13.2 se dibuja, para el N_2 , con trazo grueso. La región interior de la curva de inversión, donde μ es positivo, se denomina

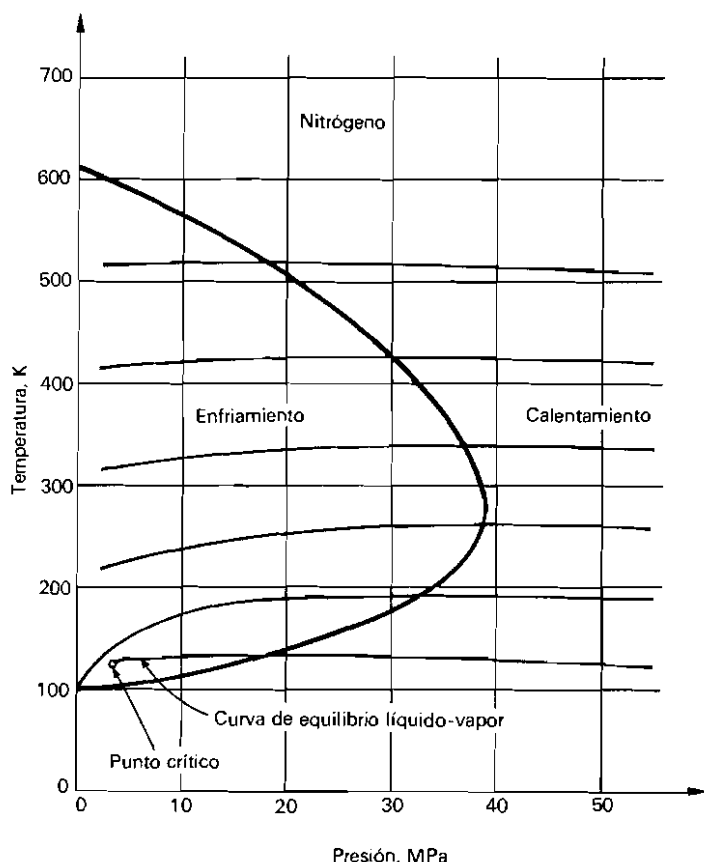


Figura 13.2. Isoentálpicas y curvas de inversión para el nitrógeno.

región de enfriamiento, mientras que la región exterior, donde μ es negativo, es la *región de calentamiento*.

Dado que en el coeficiente Joule-Kelvin intervienen T , P y h , tratemos de hallar una relación entre sus diferenciales. En general, la diferencia de entalpía molar entre dos estados de equilibrio próximos es

$$dh = T ds + v dP,$$

y, de acuerdo con la segunda ecuación $T dS$,

$$T ds = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP.$$

Sustituyendo este valor de $T dS$, resulta

$$dh = c_p dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] dP,$$

$$\text{o} \quad dT = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] dP + \frac{1}{c_p} dh.$$

Dado que $\mu = (\partial T / \partial P)_h$,

$$\boxed{\mu = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right]} \quad (13-2)$$

Esta es la ecuación termodinámica del coeficiente Joule-Kelvin. Para un gas ideal, evidentemente,

$$\mu = \frac{1}{c_p} \left(T \frac{R}{P} - v \right) = 0.$$

La aplicación más importante del efecto Joule-Kelvin está en la licuación de gases.

13.2. LICUACION DE GASES POR EFECTO JOULE-KELVIN

El examen de las curvas isoentálpicas y de la curva de inversión de la Figura 13.2 muestra que, para que el efecto Joule/Kelvin produzca enfriamiento, la temperatura inicial del gas debe ser inferior a la del punto en que la curva de inversión corta al eje de temperaturas, es decir, inferior a la máxima temperatura de inversión. Para muchos gases, la temperatura ambiente está ya por debajo de la máxima temperatura de inversión, de modo que no es

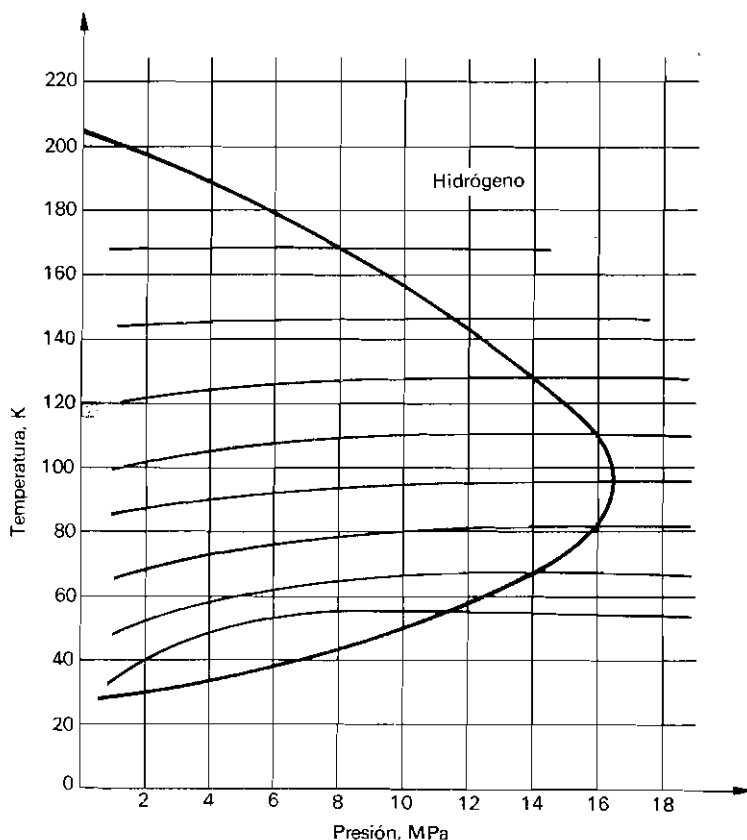


Figura 13.3. Isoentálpicas y curva de inversión para el hidrógeno.

necesario enfriamiento previo. Así, si se comprime aire hasta una presión de 200 atm y una temperatura de 52 °C, al someterlo a un proceso de estrangulación hasta una presión de 1 atm, se enfriará hasta 23 °C. Por el contrario, si se somete al mismo proceso el helio desde unas condiciones iniciales de 200 atm y 52 °C hasta 1 atm, su temperatura se elevará a 64 °C.

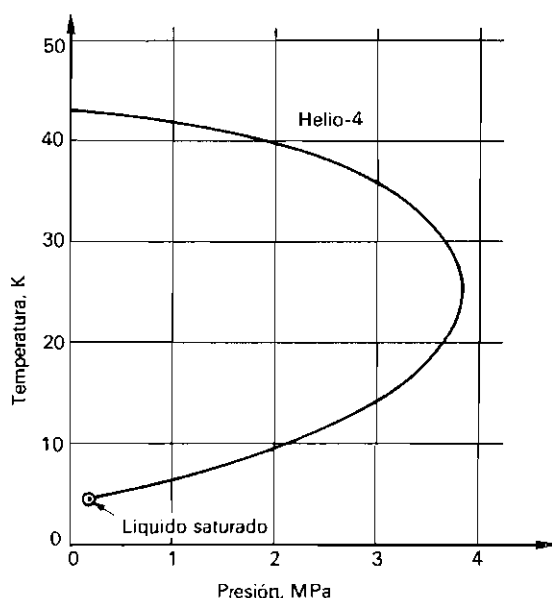
La Figura 13.3 indica que para que el efecto Joule-Kelvin produzca enfriamiento en el hidrógeno, éste debe enfriarse por debajo de 200 K. Con este objeto se utiliza nitrógeno líquido en la mayoría de laboratorios. Para producir enfriamiento por efecto Joule-Kelvin en el helio, se le enfría previamente con hidrógeno líquido. La Tabla 13.1 da la máxima temperatura de inversión de algunos gases utilizados frecuentemente en trabajos a bajas temperaturas. En la Figura 13.4 se indica la curva de inversión del helio.

De las Figuras 13.2, 13.3 y 13.4 resulta evidente que, una vez que el gas ha sido previamente enfriado a una temperatura inferior a la máxima

Tabla 13.1. Temperaturas de inversión máximas

Gas	Temperatura de inversión máxima, K
Xe	1486
CO ₂	1275
Kr	1079
Ar	794
CO	644
N ₂	607
Ne	228
H ₂	204
⁴ He	43

temperatura de inversión, la presión óptima para iniciar el proceso de estrangulación corresponde a un punto sobre la curva de inversión. Partiendo de esta presión y finalizando a la presión atmosférica se produce el máximo descenso de temperatura. Sin embargo, éste no es suficientemente grande para producir la licuación. En consecuencia, el gas que se ha enfriado por estrangulación se utiliza para enfriar el gas entrante que una vez experimenta la estrangulación estará aún más frío. Tras muchas repeticiones de estos enfriamientos sucesivos, la temperatura del gas ha descendido de tal forma que, después de la estrangulación, se licúa parcialmente. El dispositivo

**Figura 13.4.** Isoentálpicas y curvas de inversión para el helio.

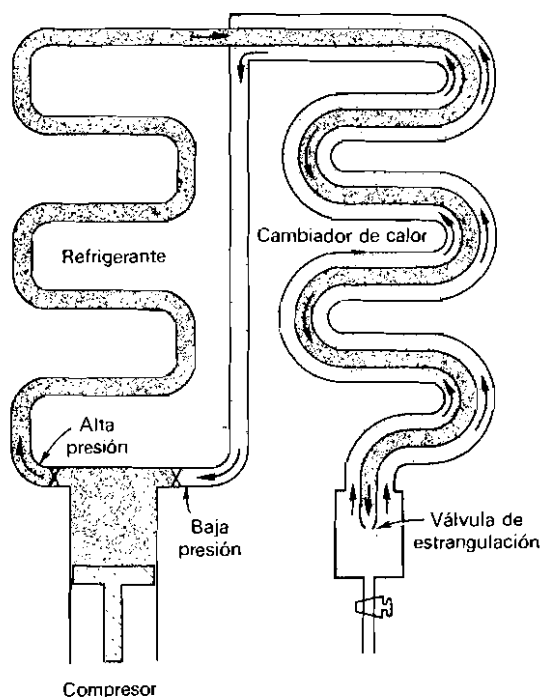


Figura 13.5. Licuación de un gas mediante el efecto Joule-Kelvin.

utilizado con este fin, un *cambiador de calor a contracorriente*, se muestra en la Figura 13-5.

El gas, después del enfriamiento previo, se envía a través del tubo central de un largo serpentín construido con un tubo de doble pared. Después de la estrangulación, pasa por el espacio anular exterior que rodea al tubo central. Para que el cambiador de calor sea eficaz, la temperatura del gas al salir de él sólo ha de diferir ligeramente de su temperatura a la entrada. Para conseguir esto, el cambiador de calor deberá ser de gran longitud y estar bien aislado, y el gas ha de circular por él con velocidad suficiente para que el régimen sea turbulento, con el fin de que haya un buen contacto térmico entre ambas corrientes opuestas de gas.

Cuando, finalmente, se alcanza el estado estacionario, se forma líquido en proporción constante: por cada unidad de masa de gas suministrado se licúa una cierta fracción y , volviendo a bombearse la fracción $1 - y$. Considerando sólo el cambiador de calor y la válvula de estrangulación completamente aislados, como indica la Figura 13.6, se tiene un proceso en el cual la entalpía del gas entrante es igual a la entalpía de y unidades de líquido saliente más la entalpía de $1 - y$ unidades de gas saliente. Si

h_i = entalpía del gas entrante a (T_i, P_i) ,

h_L = entalpía del líquido saliente a (T_L, P_L) ,

y

h_f = entalpía del gas saliente a (T_f, P_f) ,

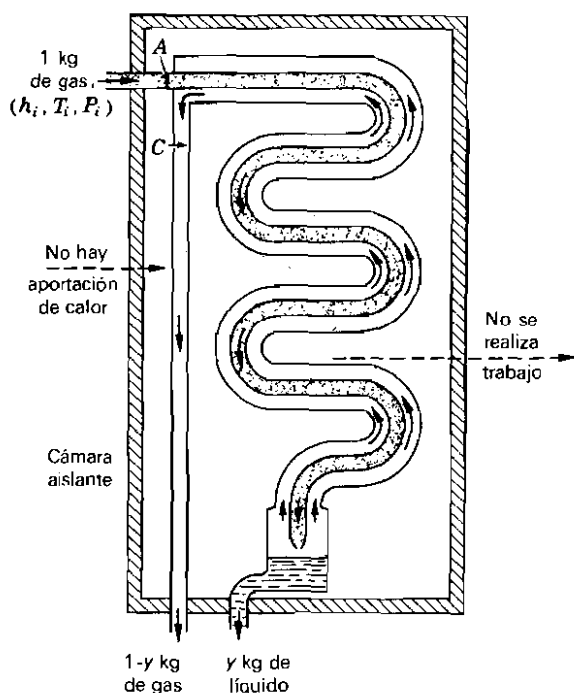


Figura 13.6. Válvula de estrangulación y cambiador de calor en estado estacionario.

entonces

$$h_i = yh_L + (1 - y)h_f,$$

o sea,

$$y = \frac{h_f - h_i}{h_f - h_L}. \quad (13-3)$$

Ahora bien, en estado estacionario, h_L viene determinada por la presión sobre el líquido, la cual fija la temperatura y, por tanto, es constante. h_f viene determinada por la caída de presión en el tubo de retorno y la temperatura en C, que es sólo un poco menor que en A; por tanto, permanece constante. h_i corresponde a una temperatura T_i fijada, pero a una presión que puede elegirse a voluntad. Por consiguiente, la fracción y licuada sólo puede variarse modificando h_i . Dado que

$$y = \frac{h_f - h_i}{h_f - h_L},$$

y será máxima cuando h_i sea mínima, y como h_i sólo puede variarse modificando la presión la condición para que sea mínima es

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial P} \right)_{T=T_i} = 0.$$

Pero
$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -c_P \mu;$$

por tanto, para que y sea máxima,

$$\mu = 0 \quad \text{en } T = T_i,$$

o sea, *el punto* (T_i, P_i) *debe estar situado sobre la curva de inversión.*

En el proyecto de una unidad de licuación de gases resulta particularmente útil un diagrama TS que muestre las isóbaras y las isoentálpicas. Por ejemplo, para calcular la fracción y licuada en estado estacionario, las tres entalpías h_i , h_f y h_L pueden obtenerse directamente a partir del diagrama. Las Figuras 13.7 y 13.8 son diagramas TS para el hidrógeno y para el helio.

La utilización del efecto Joule-Kelvin para la licuación de gases tiene dos ventajas: (1) No hay partes móviles a bajas temperaturas, lo cual dificultaría su lubricación. (2) Cuanto más baja es la temperatura, mayor es su descenso para una caída de presión dada, como se deduce observando las isoentálpicas de las Figuras 13.2 y 13.3. Sin embargo, cuando se trata de licuar hidrógeno y helio, se plantea un serio inconveniente: el gran enfriamiento previo necesario. El hidrógeno debe ser preenfriado con nitrógeno líquido, y el helio con hidrógeno líquido, lo cual encarece la licuación de estos gases.

Una expansión adiabática, aproximadamente reversible, contra un pistón o contra el álabe de una turbina produce siempre un descenso de temperatura, cualquiera que sea la temperatura inicial. Por consiguiente, si es posible conseguir que un gas como el helio realice adiabáticamente trabajo exterior por medio de un motor o una turbina, podrá entonces licuarse con ayuda de un cambiador de calor sin preenfriamiento. Pero este método tiene el inconveniente de que el descenso de temperatura en la expansión adiabática disminuye al bajar la temperatura.

Se ha utilizado con éxito una combinación de ambos métodos. Así se utiliza una expansión adiabática reversible para conseguir una temperatura dentro de la curva de inversión, y luego, el efecto Joule-Kelvin completa la licuación. Kapitza fue el primero en licuar helio de este modo, con ayuda de un pequeño motor de expansión que era lubricado por el propio helio. Más tarde licuó aire con ayuda de una turbina centrífuga sólo un poco mayor que un reloj de bolsillo.

El avance más importante en el campo de la licuación de gases lo constituye el licuador de helio de Collins, en el cual el helio experimenta una expansión adiabática en un motor alternativo. El gas expandido se utiliza para enfriar el gas que entra en un cambiador de calor ordinario. Cuando la temperatura es suficientemente baja, el gas pasa a través de una válvula de estrangulación, y la licuación se completa mediante enfriamiento por efecto Joule-Kelvin. La unidad se compone de un compresor de cuatro etapas, un gasómetro, un purificador y un criostato que contiene los motores, cambiadores de calor, vasos Dewar, bombas de vacío y manómetros.

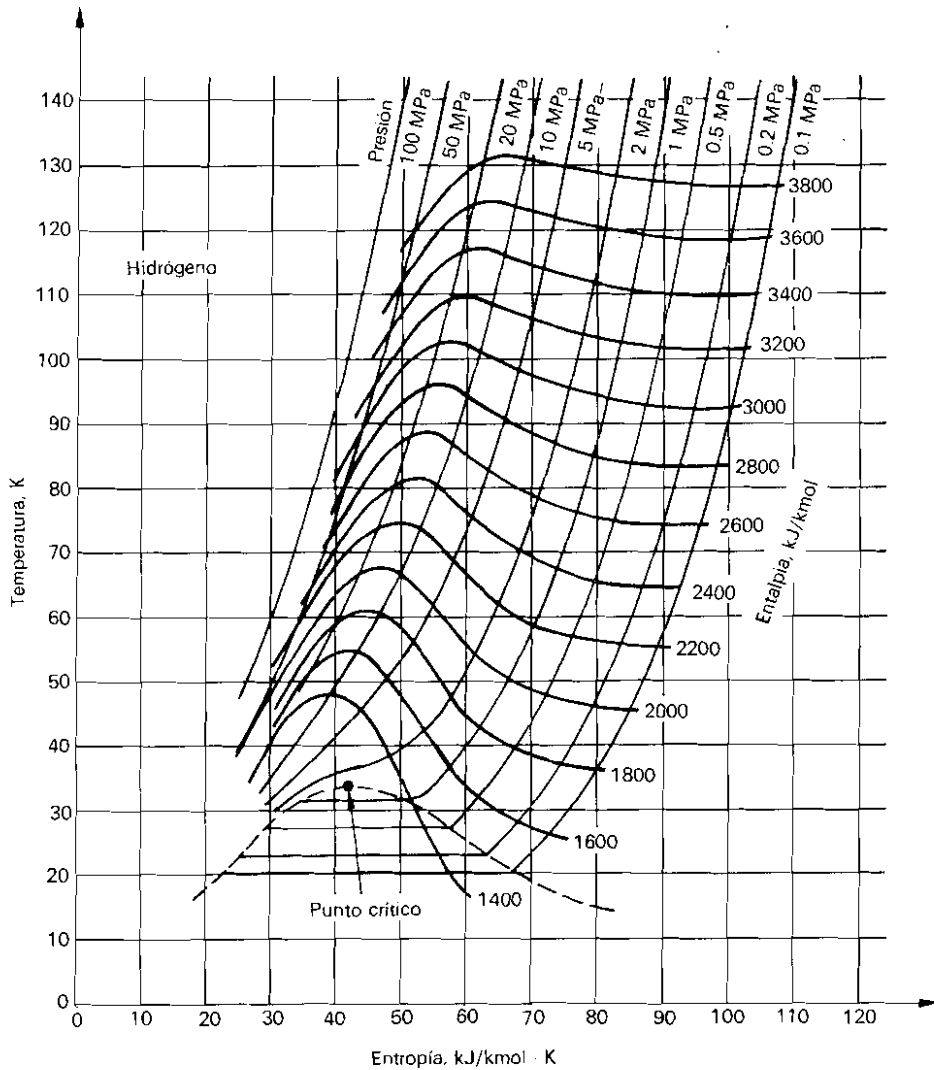


Figura 13.7. Diagrama temperatura-entropía para el hidrógeno.

Los dispositivos de laboratorio más sencillos para producir pequeñas cantidades de aire líquido son los frigoríficos Stirling, descritos en la Sección 6.6.

13.3. ESTADO CRITICO

Las fases líquido y vapor de una sustancia pueden coexistir en equilibrio a temperatura y presión constantes dentro de un amplio intervalo de volúme-

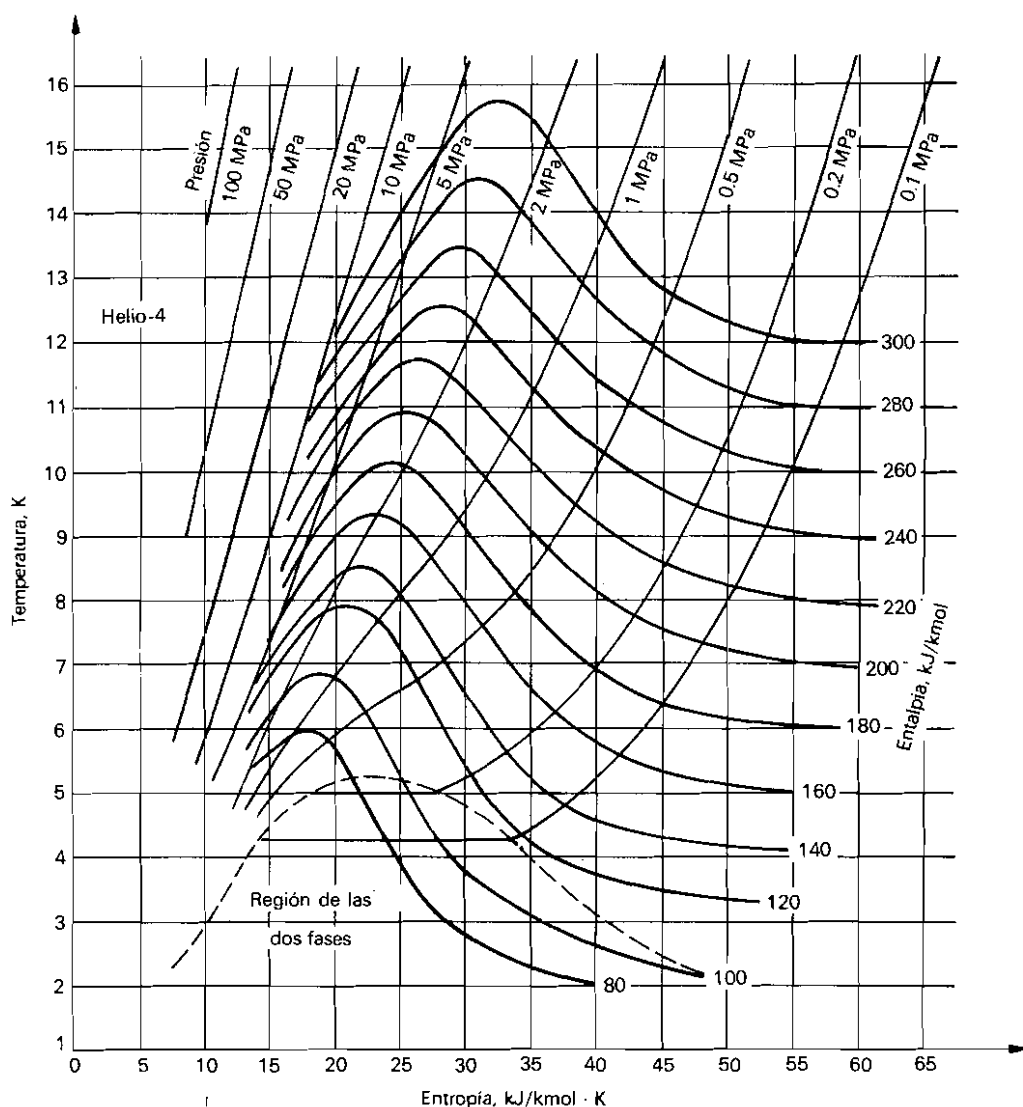


Figura 13.8. Diagrama temperatura-entropía para el helio.

nes desde v'' , en el que todo es prácticamente líquido, hasta v''' , en donde todo es prácticamente vapor. A temperatura y presión más altas, v'' aumenta y v''' disminuye. En el punto crítico, los dos volúmenes (y, por tanto, también ambas densidades) coinciden. Sobre un diagrama Pv , el punto crítico es la posición límite a que tienden dos puntos situados sobre una horizontal y que se aproximan uno al otro. Por consiguiente, en el punto crítico, la isoterma crítica tiene una tangente horizontal, o sea, $(\partial P / \partial v)_{T_c} = 0$. De la Figura 13.9

resulta evidente que la isoterma crítica debe tener un punto de inflexión en el punto crítico y, en consecuencia, $(\partial^2 P/\partial v^2)_{T_C} = 0$.

En todos los puntos situados dentro de la región de coexistencia de las fases líquido y vapor, incluido el punto crítico, las tres propiedades físicas $c_P = T(\partial S/\partial T)_P$, $\beta = (1/v)(\partial v/\partial T)_P$ y $\kappa = -(1/v)(\partial v/\partial P)_T$ son infinitas. Por el contrario, c_V es finito, de modo que $\gamma = c_P/c_V$ es también infinito.

Para medir valores precisos de P_C , v_C y T_C es necesario determinar exactamente cuándo se ha alcanzado el punto crítico. Con este fin se aumenta lenta y uniformemente la temperatura de la sustancia encerrada en un tubo de volumen constante. Consideremos que el tubo se ha llenado de modo que el menisco que separa las fases se halla inicialmente cerca de su parte superior. Al aumentar la temperatura, el líquido se dilata y el menisco se eleva hasta el extremo superior del tubo cuando condense finalmente el vapor, siguiendo la línea de trazos 1→2, en la Figura 13.9. Si se llena el tubo de modo que la posición inicial del menisco se halle cerca de la parte inferior,

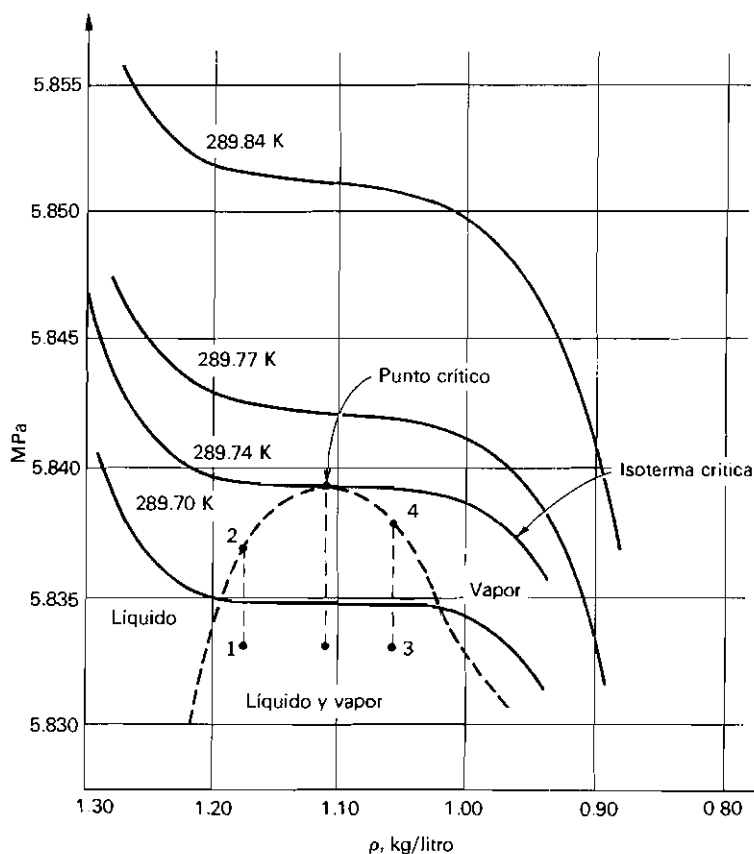


Figura 13.9. Isotermas del xenón en las proximidades del punto crítico. (H. W. Habgood y W. G. Schneider.)

entonces dicho menisco bajará al fondo cuando todo el líquido se vaporice, siguiendo la línea de trazos 3→4, en la Figura 13.9. Para observar el punto crítico, el tubo debe llenarse de modo que el menisco quede aproximadamente en la mitad del tubo, como muestra la línea de trazos que pasa por el punto crítico. Al aproximarse al punto crítico, la observación se dificulta por las siguientes razones:

1. Dado que la compresibilidad es infinita, el campo gravitatorio terrestre produce grandes gradientes de densidad desde la parte superior a la inferior. Estos pueden compensarse en parte observando el tubo tanto en posición vertical como horizontal.
2. Como la capacidad calorífica es infinita, el equilibrio térmico es muy difícil de alcanzar. Es necesario mantener el sistema durante largo tiempo a temperatura constante (con oscilaciones del orden de 10^{-2} o incluso 10^{-3} K) y agitar continuamente.
3. Dado que el coeficiente de dilatación térmica es infinito, pequeños cambios de temperatura de un elemento de masa local interior al sistema producen grandes variaciones de volumen y, por consiguiente, existen violentas fluctuaciones de densidad que originan una gran dispersión de luz, de modo que la sustancia se hace casi opaca. Este fenómeno se denomina *opalescencia crítica*.

La presión y la temperatura críticas pueden medirse al mismo tiempo observando la presión a la cual desaparece el menisco. Sin embargo, el volumen crítico es mucho más difícil de determinar. El sistema más usual de medida consiste en medir las densidades, tanto del líquido como del vapor saturados, en función de la temperatura, tan cerca como sea posible de la temperatura crítica. Se representan entonces estas densidades en función de la temperatura, y se construye una línea que represente la media aritmética de estas densidades, como se indica en la Figura 13.10. Tal línea se suele denominar *diámetro rectilíneo*, y la experiencia demuestra que es virtualmente una recta. Por extrapolación hasta la temperatura crítica se obtiene la densidad crítica.

La diferencia $\rho'' - \rho'''$ se denomina *parámetro de ordenación* y es una medida de las interacciones microscópicas de las partículas en un sistema hidrostático por debajo del punto crítico. A temperaturas superiores a la crítica T_c el parámetro de ordenación $\rho'' - \rho'''$ es cero, porque el sistema está en fase gas y, presumiblemente, existe poca ordenación o interacción entre las partículas. Sin embargo, al descender la temperatura hacia la temperatura crítica, las partículas se unen formando pequeñas «gotitas» de tamaño inferior a la longitud de onda de la luz visible. A temperaturas inmediatamente superiores a T_c las gotitas crecen hasta un tamaño comparable a la longitud de onda de la luz visible, produciéndose una gran dispersión de la misma que origina el fenómeno de la opalescencia crítica. A temperaturas inferiores a T_c las gotitas de mayor densidad precipitan de la fase vapor para formar líquido. En la región de coexistencia de fases se produce una cierta

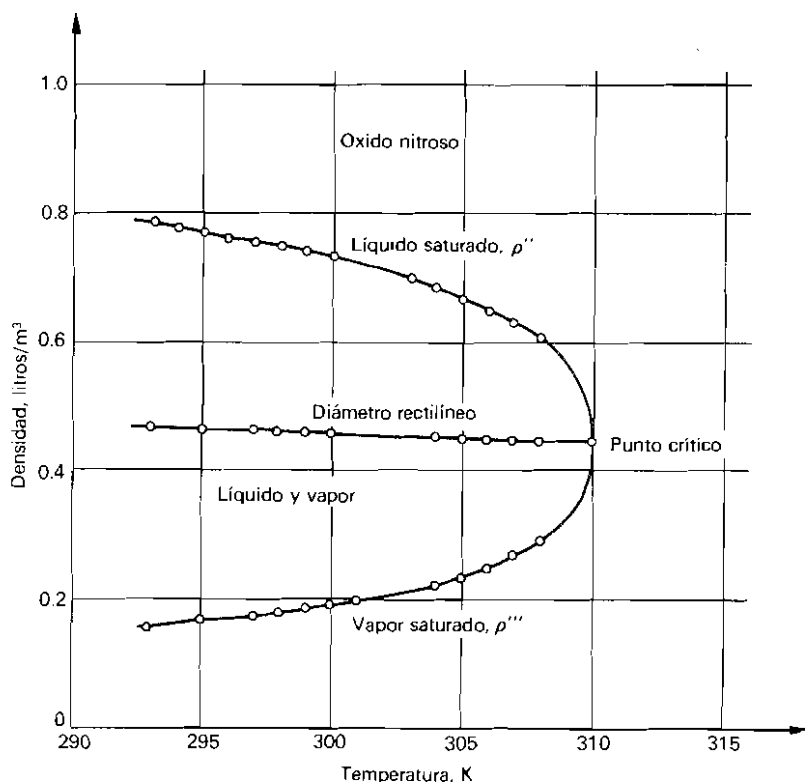


Figura 13.10. Medidas de las densidades del vapor y del líquido para el óxido nítrico y extrapolación de la densidad media por el punto crítico. (D. Cook.)

ordenación entre las partículas, por lo cual el parámetro de ordenación es distinto de cero.

De acuerdo con el principio de los estados correspondientes, la presión reducida $\tilde{P} = P/P_C$ y la densidad reducida $\tilde{\rho} = \rho/\rho_C$ deberían ser funciones de la temperatura reducida $\tilde{T} = T/T_C$. Realmente, la primera relación se indicó en la Figura 10.8 y la última se indica en la Figura 13.11. En el caso de la densidad, se acostumbra a considerar el parámetro de ordenación reducido $(\rho'' - \rho''')/\rho_C$, que se toma como función de la magnitud ε , definida como

$$\varepsilon \equiv \frac{T - T_C}{T_C}. \quad (13-4)$$

La variable adimensional ε mide la diferencia de temperaturas reducida. En la Figura 13.12 se representa, para el dióxido de carbono, el parámetro de ordenación reducido en función de ε en escalas log-log y utilizando el principio del diámetro rectilíneo, según el cual $\rho_C \sim \frac{1}{2}(\rho'' + \rho''')$.

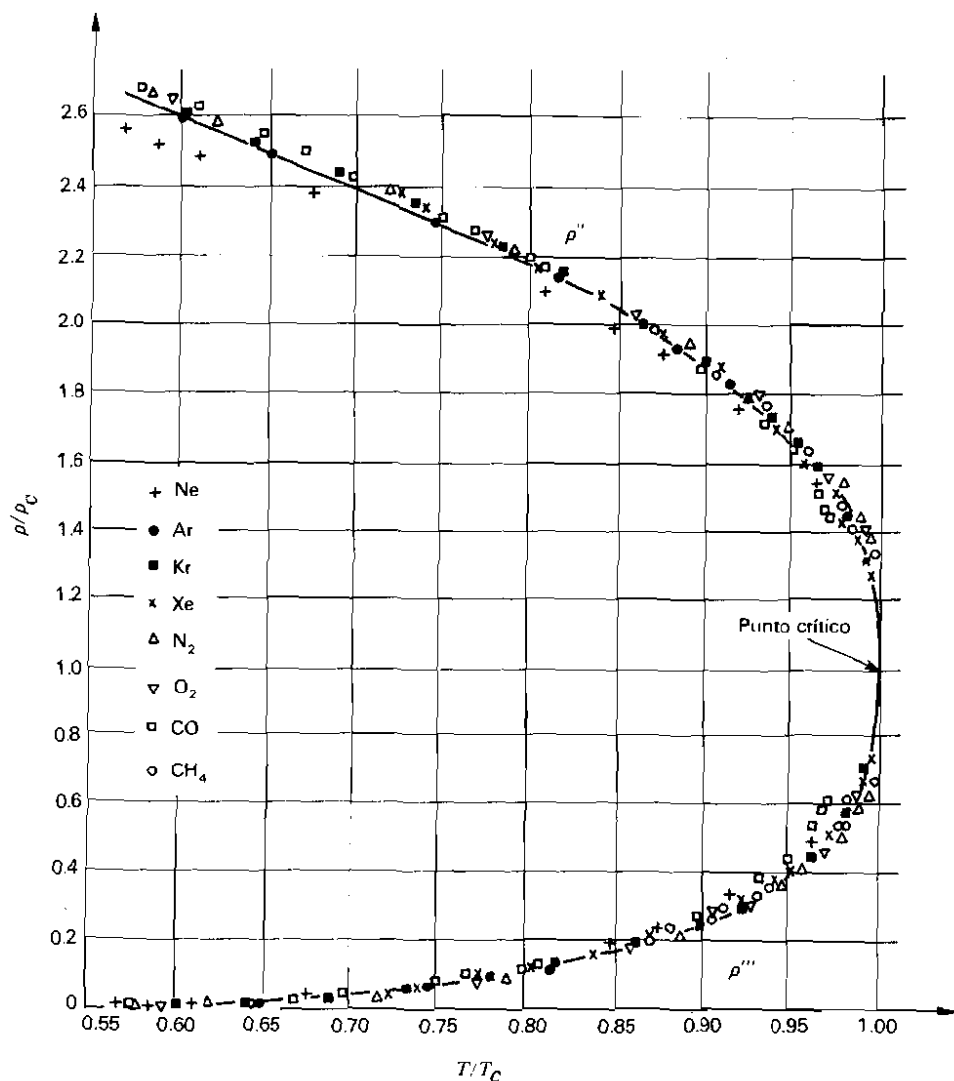


Figura 13.11. Densidades reducidas de fases líquida y vapor coexistentes en función de la temperatura reducida. (E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, Interscience, 1967.)

La recta obtenida en la Figura 13.12 significa que la relación entre el parámetro de ordenación y ε es

$$\rho'' - \rho''' \sim (-\varepsilon)^\beta, \quad (13-5)$$

siendo β la pendiente, conocida como *exponente del punto crítico* o simplemente *exponente crítico*. El parámetro de ordenación desaparece en el

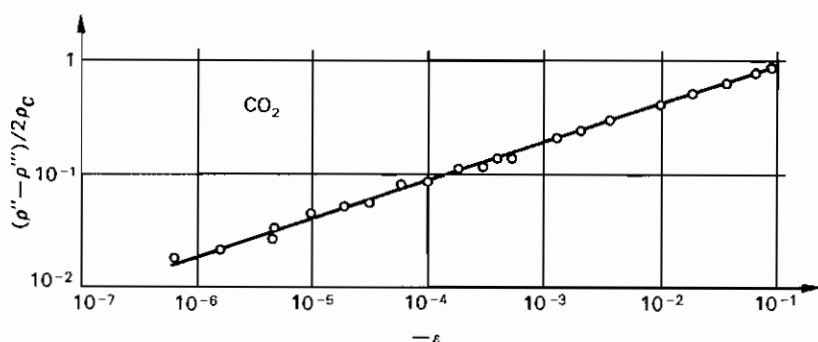


Figura 13.12. El logaritmo del parámetro de ordenación reducido en función de $\log(-\varepsilon)$ a partir de los datos de la curva de coexistencia del CO_2 . (P. Heller.)

punto crítico, pero entonces otras variables termodinámicas presentan divergencias.

13.4. EXPONENTES DEL PUNTO CRÍTICO

En la Sección 13.3 mencionamos el hecho que en el punto crítico el calor específico y la compresibilidad isotérmica son infinitas. Sin embargo, existe un detallado formalismo matemático acerca de las funciones precisas que rigen el comportamiento de varios sistemas en las proximidades del punto crítico. Por esto definimos seis exponentes del punto crítico, designados por las letras del alfabeto griego α , α' , β , γ , γ' y δ , que constituyen la notación normalizada utilizada en la descripción asintótica de funciones singulares alrededor del punto crítico.

El coeficiente α caracteriza el comportamiento del calor específico a volumen constante (densidad) calculado a lo largo de la isócara crítica:

$$c_{V=V_C} \sim \varepsilon^{-\alpha}, \quad \varepsilon \rightarrow 0+, \quad (13-6)$$

simbolizando por la magnitud $\varepsilon \rightarrow 0+$ el hecho que la temperatura T se aproxima a la temperatura crítica T_C desde arriba. Igualmente se puede introducir un coeficiente análogo α' , que caracteriza el calor específico a volumen constante a temperaturas por debajo del punto crítico. Así,

$$c_{V=V_C} \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}, \quad \varepsilon \rightarrow 0-, \quad (13-7)$$

en donde α no debe ser necesariamente igual a α' .

Los valores experimentales de los exponentes del punto crítico α y α' pueden no ser los mismos para todos los sistemas sencillos, como sería de acuerdo con el principio de los estados correspondientes. Kadanoff, en 1967, obtuvo $\alpha < 0.4$ y $\alpha' < 0.25$ para el argón. En la Figura 13.13 se muestran

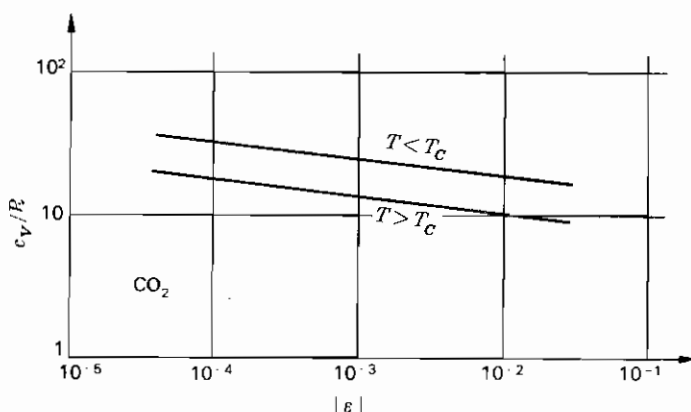


Figura 13.13. Calor específico en función de $\log(\epsilon)$ para el CO_2 . (Lipa, Edwards y Buckingham.)

resultados posteriores, para el CO_2 , debidos a Lipa, Edwards y Buckingham, que obtuvieron valores muy precisos del c_v . Un análisis de la Figura 13.13 proporciona los valores $\alpha = 0.124 \pm 0.014$ y $\alpha' = 0.124 \pm 0.012$.

El exponente del punto crítico β , mencionado en la Sección 13.3, caracteriza el comportamiento del parámetro de ordenación y es el exponente de la siguiente función asintótica:

$$\rho'' - \rho''' \sim (-\epsilon)^\beta, \quad \epsilon \rightarrow 0-, \quad (13-5)$$

que, desde luego, sólo tiene significado por debajo del punto crítico, en la región donde $\rho'' - \rho'''$ no es cero. En la Figura 13.12 se indican los datos para el CO_2 a partir de la curva de coexistencia, dándose los resultados de cinco experiencias independientes. Heller calculó, para el CO_2 , un valor de $\beta = 0.34 \pm 0.015$.

Los coeficientes γ y γ' caracterizan el comportamiento de la compresibilidad isotérmica. Igual que en el caso de calor específico a volumen constante, existe una diferencia en las funciones que describen κ según que la temperatura crítica se alcance por arriba o por debajo. En el primer caso,

$$\kappa \sim \epsilon^{-\gamma}, \quad \epsilon \rightarrow 0+, \quad (13-8)$$

y en el segundo caso,

$$\kappa \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}, \quad \epsilon \rightarrow 0-. \quad (13-9)$$

Como antes, estos dos exponentes críticos no son necesariamente iguales.

En la Figura 13.14 se muestran los datos de compresibilidad isotérmica del dióxido de carbono, normalizados según la κ de un gas ideal cuya

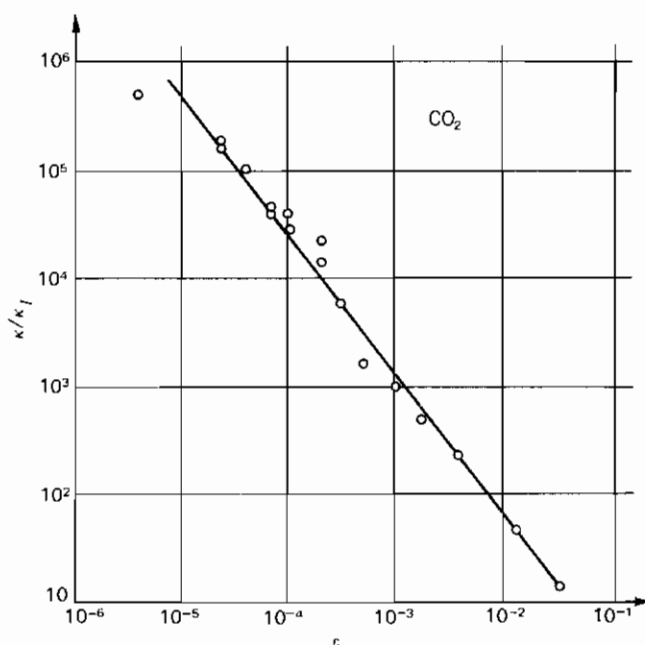


Figura 13.14. Logaritmo de la compresibilidad isotérmica reducida en función de $\log(\epsilon)$, para el CO_2 , por encima de T_c . El factor de normalización κ_c es la compresibilidad de un gas ideal cuya densidad y temperatura son las del CO_2 en el punto crítico. (P. Heller.)

densidad y temperatura son las del CO_2 en el punto crítico. La pendiente de la recta proporciona un valor del exponente crítico $\gamma = 1.35 \pm 0.15$, para el CO_2 , por encima de T_c . Por debajo de T_c la compresibilidad isotérmica puede determinarse, tanto para el líquido como para el vapor, a densidades sobre la curva de coexistencia. El análisis de los datos para el CO_2 da como resultado un valor de γ' igual a 1.1 ± 0.4 . Si experiencias posteriores demostrasen que los dos valores de gamma son realmente desiguales, entonces la dependencia de la compresibilidad isotérmica de la temperatura reducida no sería simétrica respecto de la temperatura crítica.

El último exponente δ describe la propia isoterma crítica:

$$P - P_c \sim (\rho - \rho_c)^\delta, \quad \rho \rightarrow \rho_c, \quad (13-10)$$

en donde el parámetro $\epsilon = 0$ siempre. El exponente crítico δ es una medida de la «horizontalidad» de la isoterma crítica en el punto crítico, como indica la Figura 13.9. Debido a las dificultades en obtener medidas de presión y densidad en las proximidades del punto crítico a lo largo de la curva de coexistencia, la forma de tal curva resulta algo incierta. La Figura 13.15 indica, para el CO_2 , la diferencia de presiones, normalizada según la presión

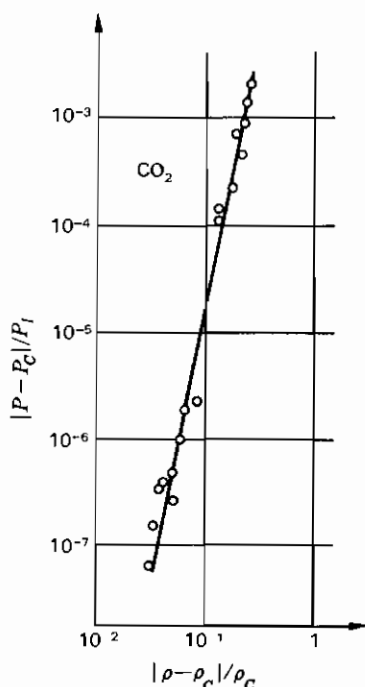


Figura 13.15. Logaritmo de la diferencia de presiones reducida en función del logaritmo de la densidad reducida para el CO_2 . El factor de normalización P_i es la presión de un gas ideal a la densidad y temperatura críticas del CO_2 . (P. Heller.)

de un gas ideal cuya densidad y temperatura son las del CO_2 en el punto crítico, en función de la densidad reducida. Heller calculó el valor de $\delta = 5.0 \pm \pm 1$. Para el xenón, según los datos de la Figura 13.9, el valor de δ es $4.4 \pm \pm 0.4$. En la Tabla 13.2 se resumen las definiciones y condiciones de los seis exponentes del punto crítico para un sistema hidrostático y figuran los valores experimentales de los exponentes para diversas sustancias.

Las únicas relaciones rigurosas entre los exponentes del punto crítico propuestas hasta ahora son un conjunto de desigualdades. Según la *desigualdad de Rushbrooke*

$$\alpha' + 2\beta' + \gamma' \geq 2.$$

Tabla 13.2. Resumen de exponentes del punto crítico para sistemas hidrostáticos

Exponente	Función	Condiciones			Ar	Xe	CO_2	^3He	^4He
		ε	$P - P_c$	$\rho - \rho_c$					
α'	$c_V = v_c \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}$	< 0	0	0	< 0.25	< 0.2	0.124	0.105	0.017
α	$c_V = v_c \sim \varepsilon^{-\alpha}$	> 0	0	0	< 0.4	—	0.124	0.105	0.017
β	$\rho'' - \rho''' \sim (-\varepsilon)^\beta$	< 0	0	$\neq 0$	0.362	0.35	0.34	0.361	0.354
γ'	$\kappa \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$	< 0	0	$\neq 0$	1.20	—	1.1	1.17	1.24
γ	$\kappa \sim \varepsilon^{-\gamma}$	> 0	0	0	1.20	1.3	1.35	1.17	1.24
δ	$P - P_c \sim \rho'' - \rho''' ^\delta$	0	$\neq 0$	$\neq 0$	—	4.4	5.0	4.21	4.0

En la Tabla 13.2 se pone de manifiesto que la mayoría de sustancias cumplen, o casi cumplen, la desigualdad de Rushbrooke. Para aquellas sustancias que no cumplen la desigualdad se han de tener en cuenta las importantes imprecisiones de los datos experimentales.

Otra relación entre distintos exponentes del punto crítico es la *desigualdad de Griffiths*,

$$\alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2,$$

que resulta satisfecha por algunos de los datos de la Tabla 13.2. Existen más desigualdades, muchas de las cuales consideran exponentes del punto crítico de funciones singulares no introducidas en nuestro estudio.

13.5. EXPONENTES DEL PUNTO CRITICO DE UN SISTEMA MAGNETICO

Hemos visto que los exponentes del punto crítico describen el comportamiento asintótico de funciones singulares en las proximidades del punto crítico de un sistema hidrostático. Otro sistema que puede ser analizado en términos de exponentes del punto crítico es un material ferromagnético. Una sustancia ferromagnética está caracterizada por una imanación permanente M , que no desaparece cuando la intensidad magnética \mathcal{H} es nula. Cuando la temperatura se eleva hasta el punto Curie T_C , la imanación es directamente proporcional a la intensidad magnética; esto es, la sustancia deja de ser ferromagnética y pasa a ser paramagnética. En la región por encima del punto Curie, la dependencia de la razón M/\mathcal{H} con la temperatura viene descrita por la ley de Curie-Weiss, que es una modificación de la ley de Curie descrita en la Sección 2.12, a saber:

$$\frac{M}{\mathcal{H}} = \frac{C_C}{T - T_C}, \quad T > T_C, \quad (13-11)$$

siendo C_C la constante de Curie que depende de las propiedades atómicas de la sustancia y, por tanto, difiere para cada material. En la Tabla 13.3 figuran los puntos Curie de varios elementos y compuestos ferromagnéticos.

La forma de la Ecuación (13-11) demuestra que en el punto Curie se puede esperar una singularidad en las propiedades magnéticas, a saber, un valor infinito de la razón M/\mathcal{H} . Dado que el valor máximo de M es finito (limitado a la imanación de saturación obtenida cuando todos los dipolos magnéticos microscópicos de la sustancia se alinean paralelamente entre sí), debemos deducir que $\mathcal{H} = 0$. Dicho de otra forma, la sustancia se imana incluso en ausencia de un campo magnético exterior. Esta «imanación espontánea», debida a un campo interno, es una característica de los materiales ferromagnéticos. El punto Curie T_C señala el límite entre el

Tabla 13.3. Puntos Curie de varias sustancias ferromagnéticas

Sustancia	T_c , K
Co	1388
Fe	1042.5
YFeO ₃	643
Ni	631.6
CrO ₂	386.5
Gd	292.5
CrBr ₃	32.56
EuS	16.50

comportamiento paramagnético a $T_c > T$ y el comportamiento ferromagnético $T < T_c$.

Resulta habitual destacar ciertas analogías entre los sistemas hidrostáticos y magnéticos. La aplicación de una presión P a un fluido aumenta la densidad ρ , y la aplicación de una intensidad magnética \mathcal{H} a un imán aumenta la imanación M . Así \mathcal{H} es análoga a P y M es análoga a ρ .

La Figura 13.16 muestra una superficie $\mathcal{H}MT$ análoga a las superficies de los sistemas hidrostáticos de las Figuras 2.3 y 2.4. A temperaturas elevadas en comparación a T_c se cumple la ley de Curie y, por tanto, la isoterma viene dada por la Ecuación (2-13):

$$\frac{M}{\mathcal{H}} = \frac{C_C}{T}. \quad (2-13)$$

Al disminuir la temperatura hasta cerca de T_c , el comportamiento de las isothermas es descrito por la ley de Curie-Weiss representada por la Ecuación (13-11). Por debajo de T_c no existe una expresión analítica sencilla para describir la dependencia de M/\mathcal{H} con la temperatura. De hecho, no existen estados estables en la región representada como una meseta en la Figura 13.16. En la Figura 13.17 se dibujan las proyecciones de la superficie $\mathcal{H}MT$ sobre los planos $\mathcal{H}M$, $\mathcal{H}T$ y MT .

En el sistema hidrostático el parámetro de ordenación se definió como la diferencia de densidades de líquido y vapor. Para un sistema magnético el parámetro de ordenación es la imanación M a intensidad magnética nula \mathcal{H} . Igualmente, la compresibilidad isotérmica κ del sistema hidrostático encuentra su análogo en la susceptibilidad diferencial isotérmica χ' , que se define

$$\chi' = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_T. \quad (13-12)$$

Finalmente, el calor específico a volumen constante de un sistema fluido se sustituye por el calor específico a intensidad magnética constante.

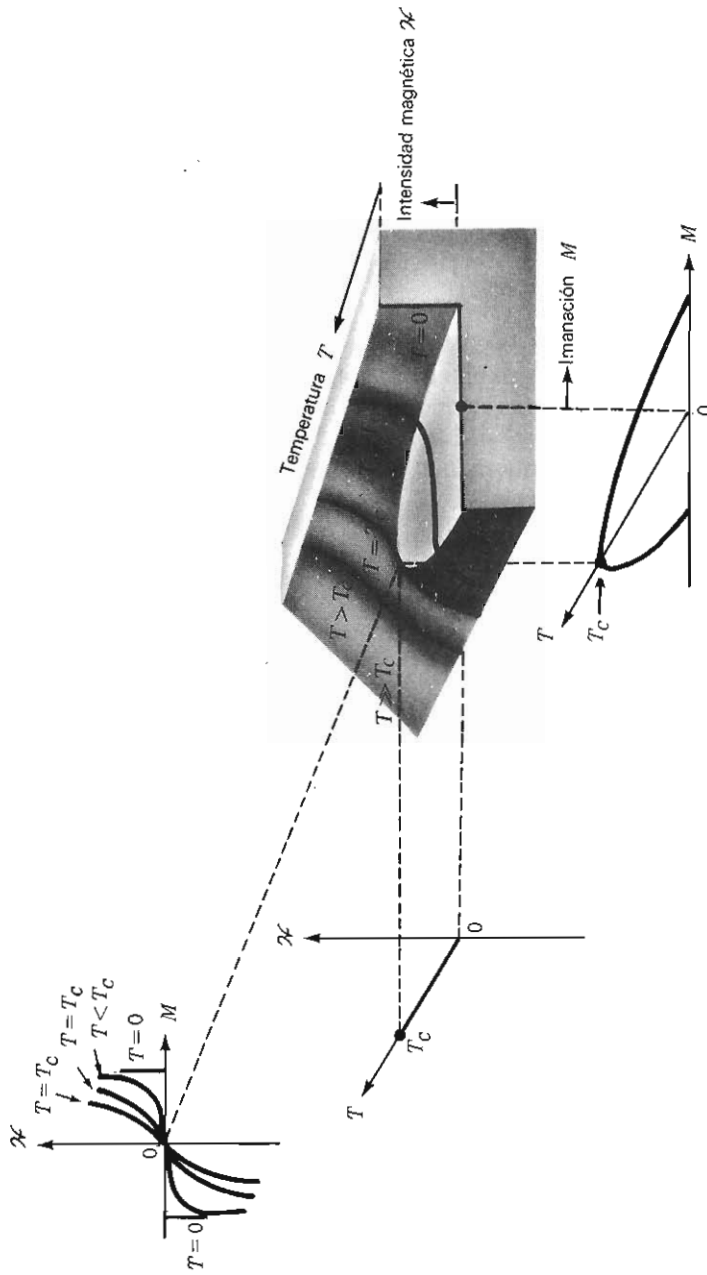


Figura 13.16. Superficie χ MT de una sustancia ferromagnética hipotética.

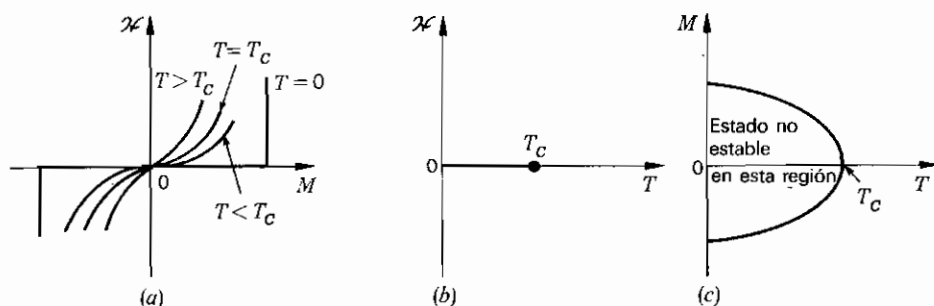


Figura 13.17. Proyecciones de una superficie $\mathcal{K}MT$ de una sustancia ferromagnética sobre (a) el plano $\mathcal{K}M$, (b) el plano $\mathcal{K}T$ y (c) el plano MT .

Las tres funciones magnéticas —calor específico, parámetro de ordenación y susceptibilidad diferencial— exhiben un comportamiento singular a la temperatura de Curie T_C y, en consecuencia, se definen seis exponentes del punto crítico, que son α' , α , β , γ' , γ y δ . La Tabla 13.4 resume los exponentes del punto crítico de un sistema magnético y los resultados experimentales para ciertas sustancias ferromagnéticas.

13.6. CAMBIOS DE ORDEN SUPERIOR

Los procesos de sublimación, vaporización y fusión se llamaron cambios de fase de primer orden porque las derivadas de primer orden de la función de Gibbs, $S = -(\partial G/\partial T)_P$ y $V = (\partial G/\partial P)_T$, experimentan variaciones finitas durante el cambio. Por el contrario, existen muchos cambios de fase en los que la entropía y el volumen son los mismos al final que al principio del cambio. En tales cambios de fase, T , P , G , S y V permanecen invariables y, por consiguiente, H , U y F tampoco varían. Si C_P , κ y β experimentan variaciones finitas en tales cambios de fase, entonces, dado que

$$\frac{C_P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{\partial G}{\partial T} \right) = - \frac{\partial^2 G}{\partial T^2},$$

$$\kappa V = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = - \frac{\partial^2 G}{\partial P^2},$$

y

$$\beta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P},$$

se producirían variaciones finitas de las derivadas de segundo orden de la función de Gibbs. Tales cambios se denominan *cambios de fase de segundo orden*. Fueron sugeridos por primera vez por Ehrenfest, quien dedujo dos sencillas ecuaciones para expresar la constancia de S y V . En la Figura 13.18 se representan las variaciones de G y S con la temperatura para un cambio de fase de segundo orden.

Tabla 13.4. Resumen de exponentes del punto crítico para sistemas magnéticos

Exponente	Función	Condiciones			Fe	Ni	Gd	CrBr ₃
		ε	χ	M				
α'	$c_{\chi=0} \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}$	< 0	0	0	-0.12	-0.10	—	—
α	$c_{\chi=0} \sim \varepsilon^{-\alpha}$	> 0	0	0	-0.12	-0.10	—	—
β	$M \sim (-\varepsilon)^{\beta}$	< 0	0	$\neq 0$	0.34	0.33	—	0.365
γ'	$\chi' \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$	< 0	0	$\neq 0$	1.33	1.32	1.33	—
γ	$\chi \sim \varepsilon^{-\gamma}$	> 0	0	0	1.33	1.32	1.33	1.215
δ	$\chi \sim M ^{\delta}$	0	$\neq 0$	$\neq 0$	—	4.2	4.0	4.3

Al principio se pensó que habría muchos ejemplos de cambios de fase de segundo orden; pero al realizar mediciones experimentales a temperatura cada vez más próxima a la del cambio (a veces con diferencias de una millonésima de grado!), ni C_P ni β adquirirían un valor finito al principio o al final del cambio de fase. Es posible que sólo haya un ejemplo de cambio de fase de segundo orden, a saber, el cambio de superconductividad a conductividad normal en campo magnético nulo.

El cambio de fase de orden superior más interesante es, con mucho, el denominado *cambio lambda*. Caracterizado por lo siguiente:

1. T , P y G permanecen constantes.
2. S y V (así como U , H y F) permanecen constantes.
3. C_P , κ y β son infinitos.

Como muestra la Figura 13.19, una gráfica de C_P en función de T sirve para distinguir entre los tres tipos de cambio. El nombre de «cambio lambda» se explica por la forma de la curva $C_P - T$ del tercer gráfico que se parece a la letra griega lambda. Entre los muchos ejemplos de cambio λ están: (1) las transformaciones «orden-desorden» en las aleaciones; (2) la producción de ferroelectricidad en ciertos cristales, como la sal de Rochelle; (3) el paso de

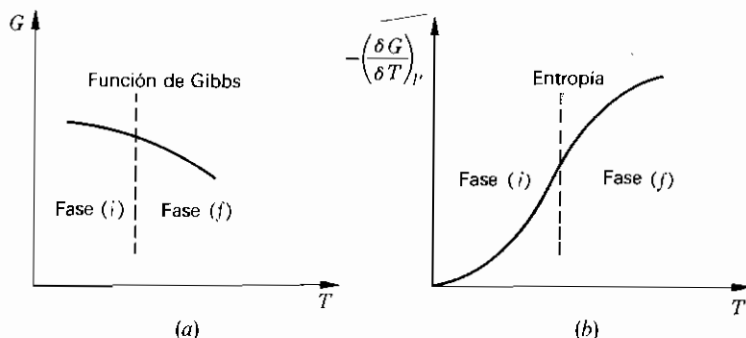


Figura 13.18. Características de un cambio de fase de segundo orden. (a) Función de Gibbs. (b) Entropía.

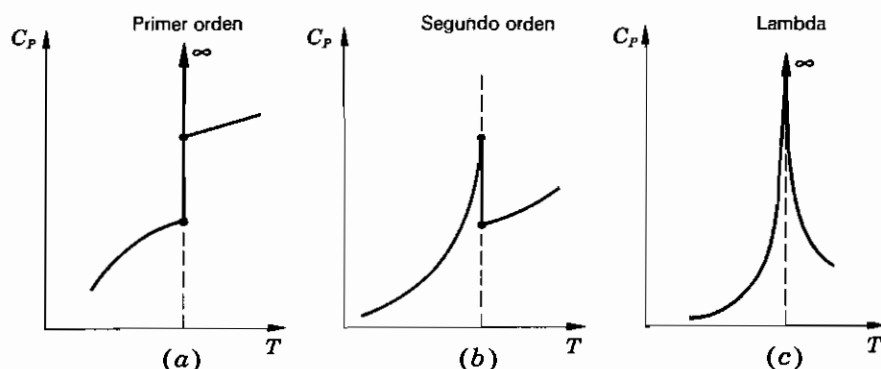


Figura 13.19. Características que diferencian los tres tipos de cambios de fase. (a) Primer orden. (b) Segundo orden. (c) Lambda.

ferromagnetismo a paramagnetismo en el punto Curie; (4) un cambio de orientación de un ion en una red cristalina, tal como el cambio del cloruro amónico, y —el más interesante de todos— (5) el cambio de helio líquido ordinario (He I, líq.) a helio superfluido (He II, líq.) a una temperatura y presión correspondiente conocidas como un *punto lambda*.

En la Figura 13.19a se puede ver que cuando una sustancia en una fase cualquiera se aproxima a la temperatura a la cual va a tener lugar un cambio de fase de primer orden, su C_P permanece finito hasta la temperatura del cambio. Se hace infinito sólo cuando hay presente una pequeña cantidad de la otra fase, y su comportamiento antes que esto suceda no muestra preaviso del fenómeno que ocurrirá. Sin embargo, en el caso de un cambio λ , como muestra la Figura 13.19c, C_P comienza a aumentar antes de alcanzarse el punto del cambio, aunque la sustancia sólo se encuentra en una de las fases, «anticipándose» al cambio que se va a producir. Debido a que las moléculas de las sustancias que experimentan cambios λ interaccionan fuertemente entre sí, incluso a distancias superiores a las que las separan de sus inmediatas, se hace difícil un tratamiento estadístico riguroso. El único proceso físico que ha conducido a una solución matemática, a saber, el paso de ferromagnetismo a paramagnetismo según un modelo sencillo conocido por *modelo de Ising bidimensional*, presenta el típico aumento anticipado de C_P antes de que se produzca el cambio λ .

Las temperaturas y presiones a las cuales tiene lugar el cambio λ en el ^4He constituyen la línea λ indicada en el diagrama de fases de la Figura 13.20a. Si definimos una nueva variable t , tal que

$$t = T - T_\lambda,$$

la pendiente de la línea λ en cualquier punto, $dP/dT (= P'_\lambda)$, será la misma que en el punto correspondiente sobre la curva paralela donde la temperatura es

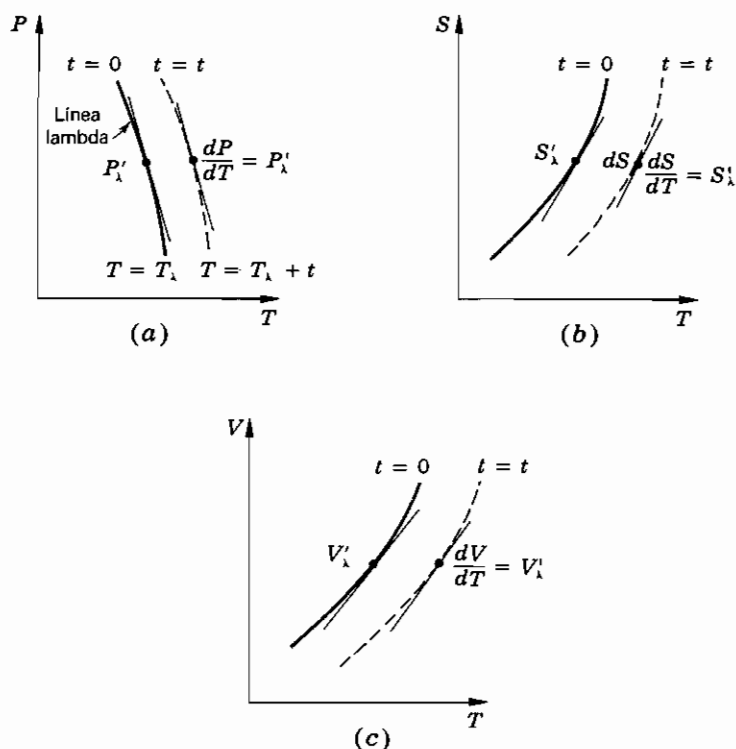


Figura 13.20. (a) Línea λ del ^4He sobre un diagrama de fases. (b), (c) Entropía y volumen en puntos de la línea λ . La pendiente de una curva situada a una pequeña diferencia de temperatura t por encima (o por debajo) de la línea λ es la misma que en un punto correspondiente de esta línea λ .

$T = T_\lambda + t$, dado que la curva de trazos $t = t$ es simplemente la línea λ desplazada una distancia t hacia la derecha. Nos limitaremos a valores muy pequeños de t .

Sobre la curva de entropía, en la Figura 13.20b, la pendiente de la curva de trazos $t = t$ es la misma que la de la curva $t = 0$ (S'_λ) en un punto a la misma presión, ya que t es muy pequeño. Lo mismo se cumple en el diagrama del volumen, Figura 13.20c. Teniendo presente estos hechos, utilizemos la segunda ecuación $T dS$ para representar un pequeño cambio de entropía sobre la curva de trazos de la Figura 13.20b, en la cual $T = T_\lambda + t$. Usando letras minúsculas para designar magnitudes molares,

$$ds = \frac{c_P}{T} dT - v\beta dP,$$

o sea,

$$\frac{c_P}{T} = \frac{ds}{dT} + v\beta \frac{dP}{dT}.$$

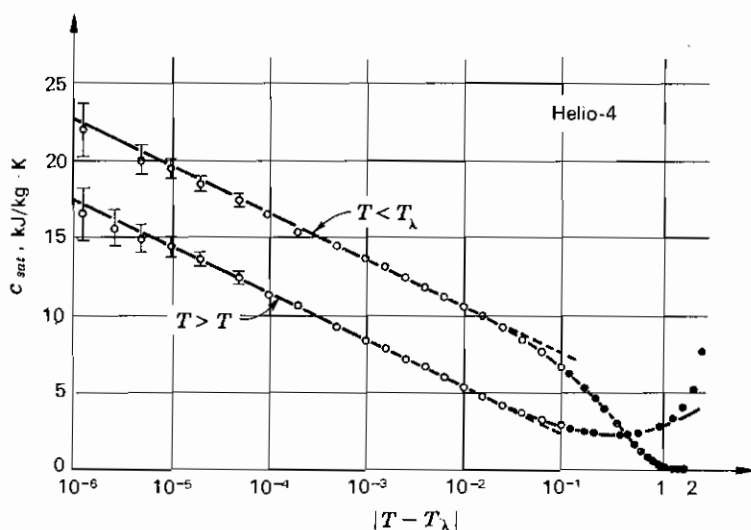


Figura 13.21. Calor específico del helio II líquido en función de $\log |T - T_\lambda|$. (Kellers, Fairbank y Buckingham; Hill, Lounasmaa y Kajo; Kramers, Wasscher y Gorter.)

Dado que ds/dT y dP/dT son, respectivamente, iguales a las pendientes en los puntos correspondientes de las curvas donde $T = T_\lambda$, tenemos

$$\frac{c_P}{T} = s'_\lambda + v\beta P'_\lambda. \quad (13-13)$$

Esta ecuación es cierta tanto si $T > T_\lambda$ como si $T < T_\lambda$, y demuestra que c_P/T ha de variar linealmente con $v\beta$ al aproximarse el cambio (ya sea por encima o por debajo), siendo la pendiente igual a P'_λ . Utilizando t como parámetro, al combinar las mediciones de c_P y β en función de t , debe obtenerse una relación lineal entre c_P/T y $v\beta$. Debido a las dificultades en la medida de c_P para el helio líquido, de ordinario se mide la capacidad calorífica molar a saturación constante c_S , y se calcula c_P a partir de una sencilla relación que puede hallarse en los problemas de fin de capítulo. En el caso del helio líquido la corrección es muy pequeña.

En la Figura 13.21 se muestra para el helio II líquido la variación de c_S (que es equivalente a c_P) con t , y la variación de β con t también para el helio II líquido se ve en la Figura 13.22, donde la dependencia del logaritmo de t , característica de los cambios λ , se pone de manifiesto incluso hasta $t = 10^{-6}$ K. La esperada relación lineal entre c_P/T y $v\beta$ se representa en la Figura 13.23. En la Tabla 13.5 se dan algunos valores numéricos en tres puntos de la línea λ .

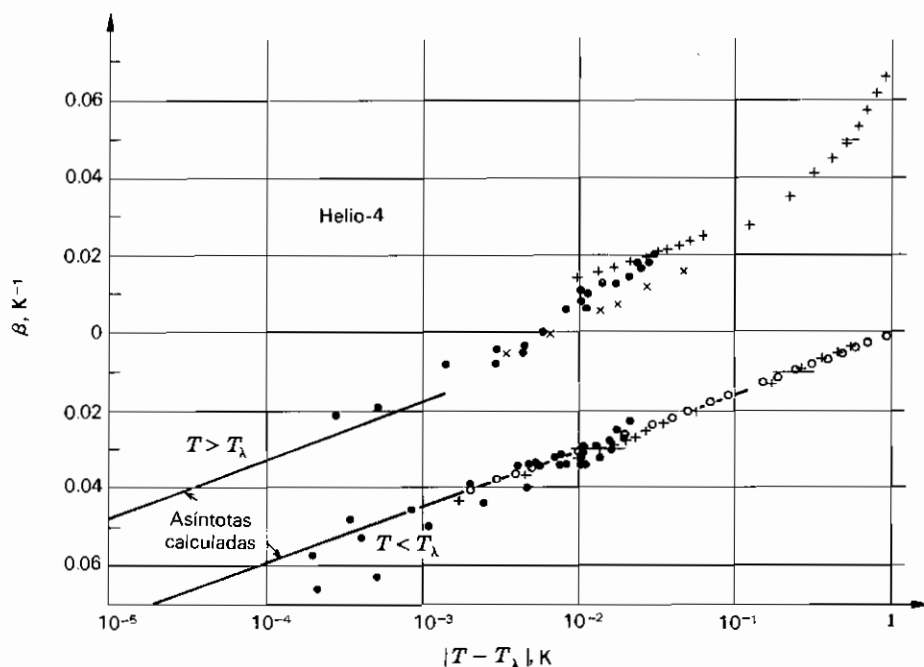


Figura 13.22. Coeficiente de dilatación del helio II líquido en función de $\log |T - T_\lambda|$. (Atkins y Edwards; Chase y Maxwell; Kerr y Taylor.)

13.7. HELIO LIQUIDO Y SOLIDO

Cualquier temperatura y presión a las cuales pueden coexistir en equilibrio tres fases de una misma sustancia constituye un punto triple. El agua y muchas otras sustancias tienen varios puntos triples, pero sólo un punto triple se refiere al equilibrio de las fases sólido, líquido y vapor. Todas las sustancias estudiadas tienen este punto triple, a excepción del helio. Al extraer el vapor del ^4He líquido, el líquido restante se enfría; y en el punto λ se forma helio II líquido, de modo que el punto λ puede considerarse como

Tabla 13.5. Magnitudes en tres puntos de la línea λ del ^4He

P_λ , kPa	T_λ , K	ρ_λ , kg/m ³	$(dP/dT)_\lambda$, MPa/K	$(\partial v/\partial T)_\lambda$, l/kmol · K	$(\partial s/\partial T)_\lambda$, kJ/mol · K
5.035	2.177	146.2	-11.25	51.1	10.9
1487	2.00	167	-7.1	11.0	3.8
3013	1.763	180.4	-5.58	5.3	2.7

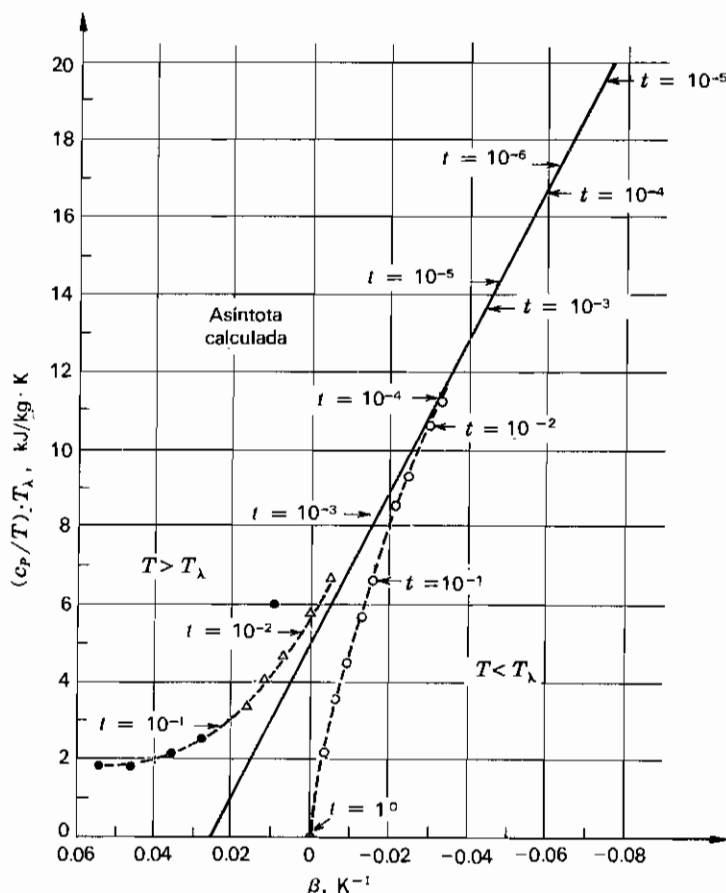


Figura 13.23. Relación lineal entre c_p/T y β para el helio II líquido.

un punto triple para el líquido I, líquido II y vapor, como indica la Figura 13.24.

La energía en el punto cero del helio líquido es de unos 210 J/mol, o sea, unas tres veces mayor que el calor de vaporización. Si tuviera que formarse un cristal, sería inestable bajo su propia presión de vapor; por consiguiente, al extraer el vapor del helio líquido, el helio permanece líquido por debajo de la temperatura más baja conseguida ($\sim 10^{-6}$ K). Para obtener helio sólido es necesario aproximar entre sí los átomos de helio hasta que las fuerzas atractivas produzcan la cohesión. Esto requiere aumentar la presión por encima de 25 atm, de modo que hay un *punto triple superior* en el que pueden coexistir en equilibrio dos líquidos y un sólido. De hecho, el diagrama de fases de la Figura 13.24 indica la presencia de dos estructuras cristalinas distintas para el ^4He sólido, hexagonal compacta (abreviadamente hc) y cúbica centrada en el cuerpo (abreviadamente ccc).

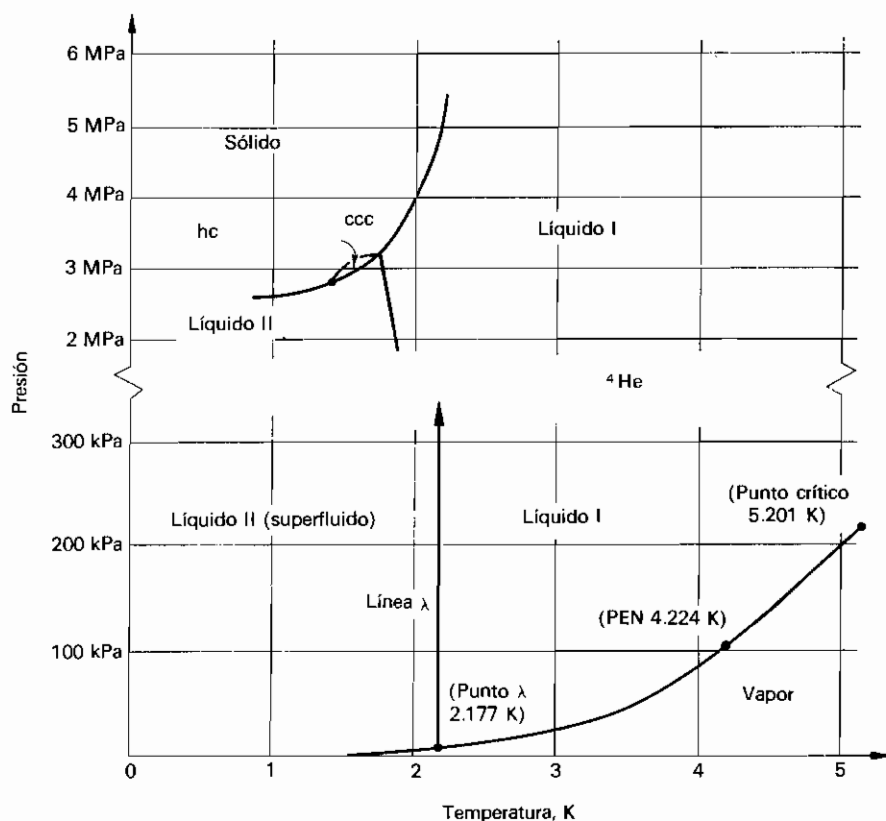


Figura 13.24. Diagrama de fases del ^4He .

Aproximadamente, una parte por millón de ^4He es el isótopo ligero ^3He , representado en la Figura 13.25. Tres características son notables:

1. El punto de ebullición normal de ^3He (para el cual la presión de vapor es 101 kPa) es 3.2 K, de modo que expulsando por bombeo el vapor del ^3He pueden conseguirse temperaturas inferiores a las que se obtienen con ^4He . Así, disminuyendo la presión de vapor de ^3He hasta 3.2 Pa, se puede alcanzar una temperatura de 0.4 K. Para lograr la misma temperatura con ^4He debería bajarse la presión de vapor hasta 3.6×10^{-5} Pa, lo cual es imposible.
2. El ^3He no tiene punto triple.
3. La curva de fusión, que es el lugar de los puntos correspondientes a temperaturas y presiones para las cuales coexisten en equilibrio ^3He sólido y ^3He líquido, *presenta un mínimo* a unos 0.3 K.

Tanto el ^4He como el ^3He líquidos tienen un coeficiente de dilatación negativo a temperaturas superiores a 1 K.

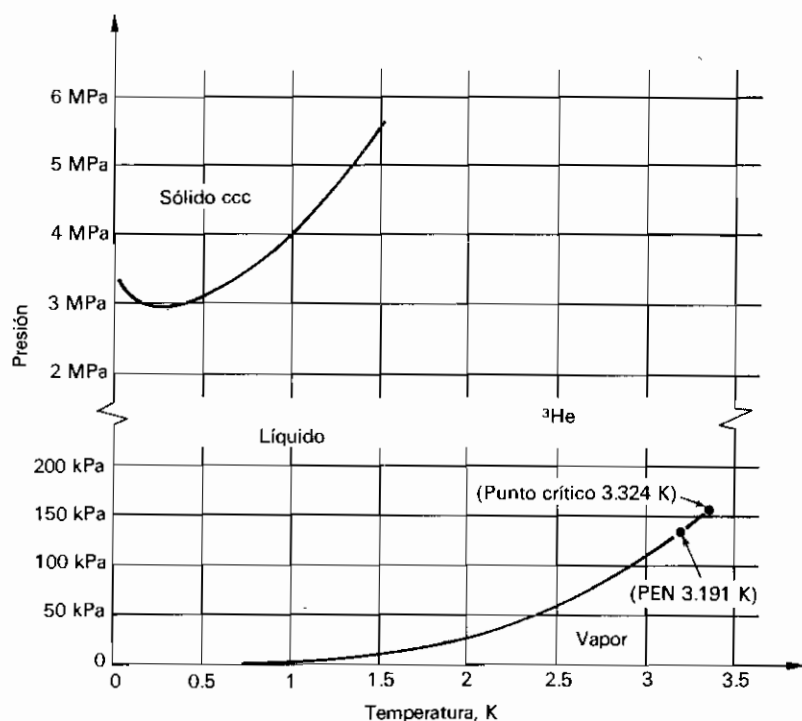


Figura 13.25. Diagrama de fases del ^3He .

En la Figura 13.26 se muestran regiones de altas presiones entre 10 y 500 MPa, en las que el ^4He y ^3He presentan otras estructuras cristalinas. Se ha medido la capacidad calorífica de estos sólidos y se ha hallado que cumplen la ley T^3 de Debye, con una Θ de Debye que depende a la vez de la temperatura y del volumen molar v . La variación con la temperatura es tal que permite hacer una extrapolación hasta temperatura cero, de manera que puede estudiarse la variación de Θ_0 con el volumen. Esto se indica en la Figura 13.27, teniendo las curvas dos finalidades:

1. Utilizando el resultado del Problema 12.2, a saber, que la energía en el punto cero de un cristal es $\frac{9}{8}R\Theta_0$, se puede calcular la energía en el punto cero del helio sólido y compararla con la del líquido. A $\Theta_0 = 30$ K, $\frac{9}{8}R\Theta_0 \sim 270$ J/mol; y a $\Theta_0 = 110$ K, $\frac{9}{8}R\Theta_0 \sim 1000$ J/mol. Estos dos valores *sobrepasan* la energía en el punto cero del líquido.
2. Utilizando el resultado del Problema 12.5, a saber, que la Γ de Grüneisen viene dada por

$$\Gamma = - \frac{d \ln \Theta_0}{d \ln v},$$

junto con las curvas de la Figura 13.27, se obtiene $\Gamma \sim 2.5$.

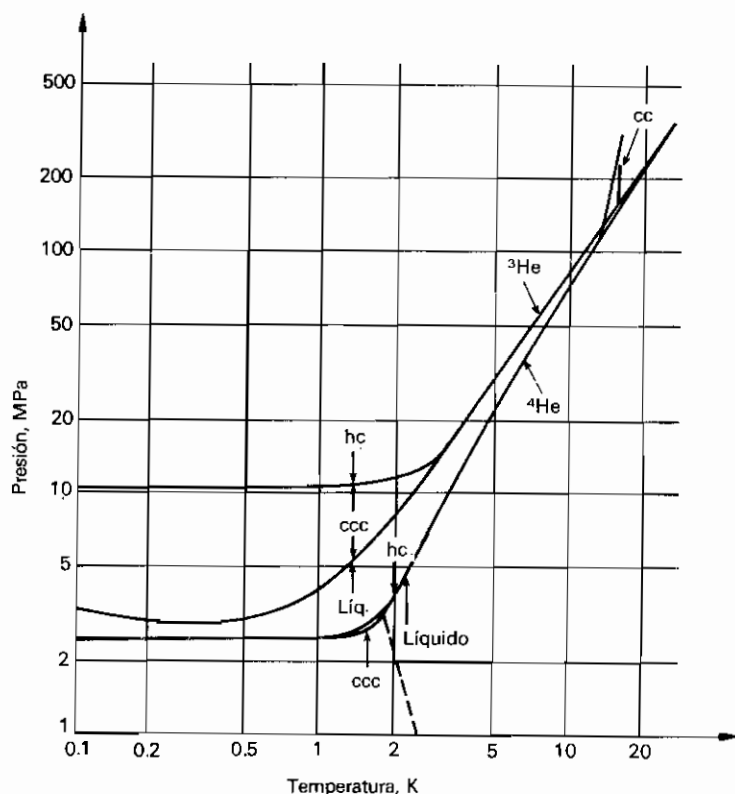


Figura 13.26. Diagrama de fases para ⁴He y ³He a altas presiones. (K. H. Bennemann y J. B. Ketterson, *The Physics of Liquid and Solid Helium*, Interscience, 1976.)

El cambio entre las fases sólida y líquida del ⁴He y ³He es particularmente interesante. El calor latente de fusión puede calcularse a partir de valores experimentales de $v'' - v'$ y dP/dT , utilizando la ecuación de Clapeyron. En la Figura 13.28 se presentan los resultados de tales cálculos, obtenidos por Simon y Swenson para el helio ⁴He y por Dugdale para el ³He. Obsérvese que, en ambos casos, el calor latente prácticamente se anula a bajas temperaturas, mientras que no sucede lo mismo con $P(v'' - v')$. Como resultado de ello, la diferencia de energía $u'' - u' = l_F - P(v'' - v')$ se hace negativa, significando que la energía del helio sólido es mayor que la del helio líquido a la misma temperatura. La fusión del helio sólido a tales temperaturas es un proceso puramente mecánico, dado que prácticamente en esta región de temperaturas no existe calor latente. Una reducción isotérmica de presión origina fusión; inversamente, un aumento isotérmico de presión produce solidificación.

Otra interesante característica del helio sólido es que su compresibilidad es mayor que la del helio líquido.

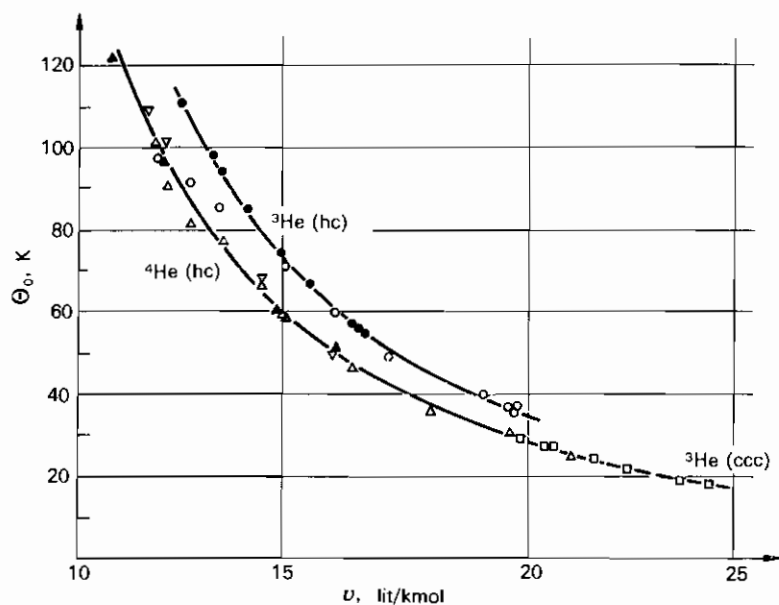


Figura 13.27. Θ_D de Debye en función del volumen para ^4He y ^3He sólidos. (Heltemes y Swenson; Dugdale y Franck.)

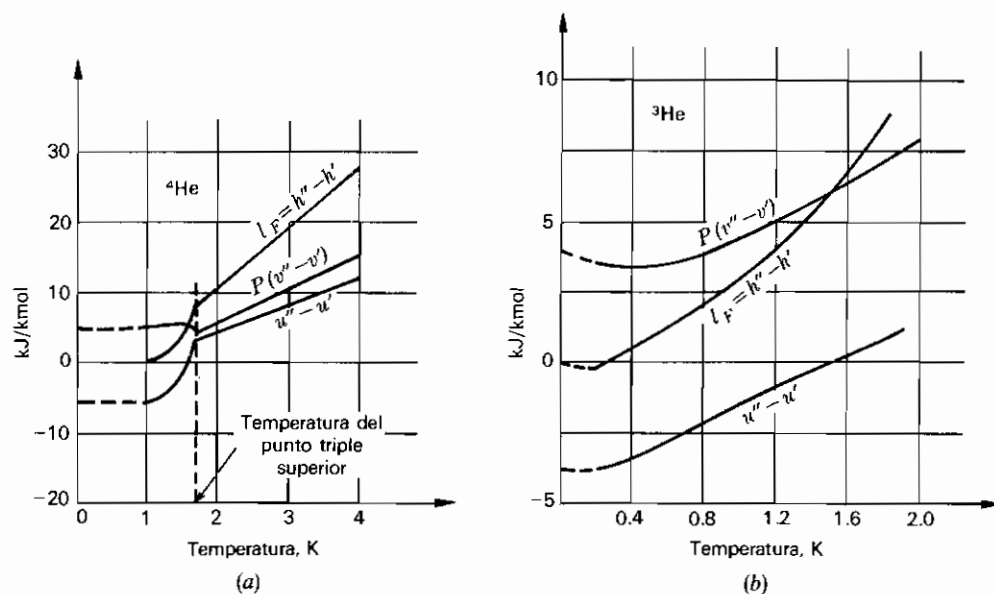


Figura 13.28. Relaciones de energía para el helio líquido y sólido, calculadas mediante la ecuación de Clapeyron y el primer principio de termodinámica. (a) ^4He . (F. E. Simon y C. A. Swenson.) (b) ^3He . (J. S. Dugdale.)

PROBLEMAS

13.1. (a) Demostrar que en una expansión Joule/Kelvin no tiene lugar ningún cambio de temperatura si $(\partial v / \partial T)_P = v/T$.

(b) Demostrar que

$$\mu_{C_P} = T^2 \left[\frac{\partial(v/T)}{\partial T} \right]_P.$$

En la región de presiones moderadas, la ecuación de estado de 1 mol de gas puede escribirse

$$Pv = RT + B'P + C'P^2,$$

siendo B' y C' los coeficientes segundo y tercero, respectivamente, del virial y sólo funciones de T .

(c) Demostrar que al tender a cero la presión,

$$\mu_{C_P} \rightarrow T \frac{dB'}{dT} - B'.$$

(d) Demostrar que la ecuación de la curva de inversión es

$$P = - \frac{B' - T(dB'/dT)}{C' - T(dC'/dT)}.$$

13.2. El coeficiente μ de Joule/Kelvin es una medida del cambio de temperatura durante un proceso de estrangulación. Una medida análoga del cambio de temperatura producido por un cambio isoentrópico de presión viene dada por el coeficiente μ_S , definido por

$$\mu_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S.$$

Demostrar que

$$\mu_S - \mu = \frac{V}{C_P}.$$

13.3. Según Hill y Lounasmaa, la ecuación de la curva de inversión del helio es

$$P = -21.0 + 5.44T - 0.132T^2,$$

en la que P se da en atmósferas.

(a) ¿Cuál es la máxima temperatura de inversión?

(b) ¿Qué punto de la curva de inversión tiene la presión máxima?

13.4. Una sustancia experimenta un cambio de fase a las temperaturas y presiones indicadas por los puntos de las curvas de la Figura 13.20a, b y c . Elegir cualquier punto en donde la pendiente sea $(dP/dT)_\lambda$ en (a); $(ds/dT)_\lambda$ en (b) y $(dv/dT)_\lambda$ en (c). En las proximidades de este punto, siendo $T = T_\lambda + t$, demostrar que:

$$(a) \quad \frac{c_V}{T} = \left(\frac{ds}{dT} \right)_\lambda - \frac{\beta}{\kappa} \left(\frac{dv}{dT} \right)_\lambda.$$

$$(b) \quad \beta = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT} \right)_\lambda - \kappa \left(\frac{dP}{dT} \right)_\lambda.$$

13.5. En un cambio de fase de segundo orden, $s^{(i)} = s^{(f)}$ a (T, P) , y $s^{(i)} + ds^{(i)} = s^{(f)} + ds^{(f)}$ a $(T + dT, P + dP)$.

(a) Demostrar que

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{Tv} \frac{c_P^{(f)} - c_P^{(i)}}{\beta^{(f)} - \beta^{(i)}}.$$

382 APLICACION DE LOS CONCEPTOS BASICOS

En un cambio de fase de segundo orden, $v^{(i)} = v^{(f)}$ a (T, P) , y $v^{(i)} + dv^{(i)} = v^{(f)} + dv^{(f)}$ a $(T + dT, P + dP)$.

(b) Demostrar que

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\beta^{(f)} - \beta^{(i)}}{\kappa^{(f)} - \kappa^{(i)}}.$$

(Son las ecuaciones de Ehrenfest.)

13.6. Para un sistema bifásico en equilibrio, P es sólo función de T ; por consiguiente,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s = \frac{dP}{dT}.$$

Para tal sistema, demostrar que

$$\frac{C_v}{\kappa_s} = TV \left(\frac{dP}{dT}\right)^2,$$

independientemente del tipo de cambio de fases.

EQUILIBRIO QUIMICO

14.1. LEY DE DALTON

Imaginemos una mezcla homogénea de gases ideales inertes a la temperatura T , presión P y volumen V . Supongamos que hay n_1 moles del gas A_1 , n_2 moles del gas A_2 , etc., hasta n_c moles de gas A_c . Dado que no hay reacción química, la mezcla está en equilibrio y la ecuación de estado es

$$PV = (n_1 + n_2 + \cdots + n_c)RT,$$

o

$$P = \frac{n_1}{V}RT + \frac{n_2}{V}RT + \cdots + \frac{n_c}{V}RT.$$

Es evidente que la expresión

$$\frac{n_k}{V}RT$$

representa la presión que el gas k ejercería si ocupara el volumen V . Se denomina *presión parcial* del gas k y se representa por p_k . Así,

$$p_1 = \frac{n_1}{V}RT, \quad p_2 = \frac{n_2}{V}RT, \quad \dots, \quad p_c = \frac{n_c}{V}RT,$$

y

$$P = p_1 + p_2 + \cdots + p_c. \quad (14-1)$$

La Ecuación (14-1) expresa el hecho de que la presión total de una mezcla de gases ideales inertes es igual a la suma de las presiones parciales. Esto constituye la *ley de Dalton*.

$$\begin{aligned}\text{Ahora bien,} \quad V &= (n_1 + n_2 + \cdots + n_c) \frac{RT}{P} \\ &= \sum n_k \frac{RT}{P},\end{aligned}$$

y la presión parcial del gas k es

$$p_k = \frac{n_k}{V} RT.$$

Sustituyendo el valor de V , obtenemos

$$p_k = \frac{n_k}{\sum n_k} P.$$

La razón $n_k / \sum n_k$ se denomina *fracción molar* del gas k y se designa por x_k . Así,

$$x_1 = \frac{n_1}{\sum n_k}, \quad x_2 = \frac{n_2}{\sum n_k}, \quad \dots, \quad x_c = \frac{n_c}{\sum n_k},$$

$$\text{y} \quad p_1 = x_1 P, \quad p_2 = x_2 P, \quad \dots, \quad p_c = x_c P.$$

Las fracciones molares son magnitudes sin dimensiones mediante las cuales expresamos la composición de una mezcla. Resulta evidente que

$$\begin{aligned}x_1 + x_2 + \cdots + x_c &= \frac{n_1}{\sum n_k} + \frac{n_2}{\sum n_k} + \cdots + \frac{n_c}{\sum n_k} \\ &= 1.\end{aligned}$$

Por tanto, si todas las fracciones molares a excepción de una están determinadas, dicha fracción puede calcularse a partir de la ecuación precedente.

14.2. MEMBRANA SEMIPERMEABLE

Si un tubo estrecho de paladio se cierra por un extremo y el extremo abierto se suelda a un tubo de vidrio, tal como indica la Figura 14.1, dentro del sistema puede obtenerse un alto vacío. Si el paladio permanece a la temperatura ambiente es posible mantener el vacío a la temperatura

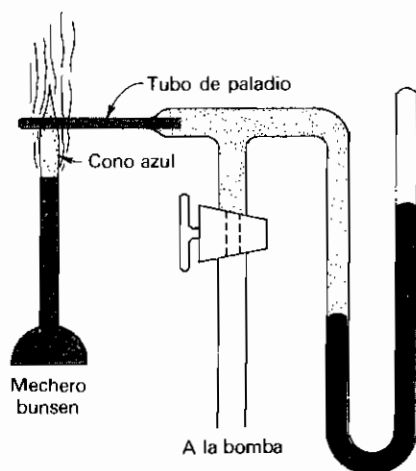


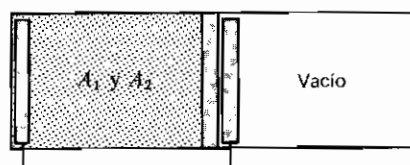
Figura 14.1. Tubo de paladio permeable al hidrógeno.

ambiente. Sin embargo, si se coloca un mechero bunsen ordinario de modo que el cono azul rodee una parte del tubo y el resto de la llama ponga incandescente el tubo de paladio, el hidrógeno presente en el cono azul pasará a través del tubo, pero no los restantes gases. El paladio al rojo se dice que es una *membrana semipermeable*, es decir, tan sólo permeable al hidrógeno. Este es el método más sencillo de obtener hidrógeno puro y seco en el laboratorio.

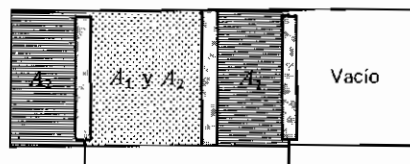
La experiencia demuestra que el hidrógeno sigue fluyendo a través del paladio al rojo hasta que la presión del hidrógeno en el recipiente alcanza un valor igual a la presión parcial del hidrógeno en la llama. Cuando cesa el flujo se dice que existe *equilibrio de membrana*. El equilibrio de membrana se alcanza cuando la presión parcial del gas al cual es permeable la membrana es idéntica a ambos lados de la misma. Supondremos que para cada gas con el cual hemos de tratar existe una membrana permeable especial. Que esto sea cierto o no carece de importancia. Haremos uso del principio de la membrana semipermeable como dispositivo ideal con fines teóricos.

14.3. TEOREMA DE GIBBS

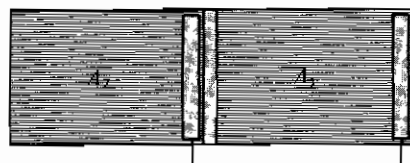
Mediante un dispositivo equipado con dos membranas semipermeables es posible concebir la separación reversible de una mezcla de dos gases ideales inertes. El recipiente esquematizado en la Figura 14.2 está dividido en dos compartimentos iguales mediante una pared rígida, que es una membrana permeable sólo al gas A_1 . Los dos pistones acoplados de forma que se mueven conjuntamente, separados por una distancia constante, se construyen de materiales tales que uno de ellos es impermeable a todos los gases y el otro sólo es permeable al gas A_2 . El estado inicial se representa en la Figura 14.2i. En la cámara de la izquierda hay una mezcla de A_1 y A_2 , y la de la derecha está vacía.



(i) Estado inicial de equilibrio



(k) Estado intermedio de equilibrio



(f) Estado final de equilibrio

Figura 14.2. Separación isotérmica reversible de dos gases ideales inertes.

Imaginemos ahora que los pistones acoplados se mueven hacia la derecha de forma que se cumplen las siguientes condiciones:

1. El movimiento es infinitamente lento, de forma que en todo instante existe equilibrio de membrana.
2. No hay rozamiento.
3. El sistema, en su conjunto, se mantiene a temperatura constante.

Tales condiciones definen un *proceso isotérmico reversible*. Consideremos el sistema en cualquier estado intermedio tal como el que representa la Figura 14.2k. Si p_1 y p_2 son, respectivamente, las presiones parciales de A_1 y A_2 en la mezcla, P_1 es la presión de A_1 sólo y P_2 es la presión de A_2 sólo, entonces las fuerzas que actúan sobre los pistones acoplados son:

$$\text{Fuerza hacia la izquierda} = (p_1 + p_2) \times \text{área},$$

$$\text{y} \quad \text{Suma de fuerzas hacia la derecha} = (P_1 + P_2) \times \text{área}.$$

Dado que existe el equilibrio de membrana $p_1 = P_1$ y $p_2 = P_2$; de donde la fuerza resultante es nula. Cuando los pistones se han movido totalmente hacia la derecha, los gases están completamente separados como se indica en la Figura 14.2f.

Dado que la fuerza resultante al principio era infinitamente pequeña y cero el resto del proceso, $W=0$. Además, como el proceso es isotérmico y la

energía interna de un gas ideal sólo es función de T , $U_f = U_i$. Finalmente, dado que el proceso es reversible e isotérmico, el calor transferido Q es igual a $T(S_f - S_i)$. Por tanto, tenemos el resultado

$$T(S_f - S_i) = 0,$$

y dado que T no es nula,

$$S_i = S_f.$$

Ahora bien, S_i es la entropía de la mezcla a la temperatura T y volumen V , mientras que S_f es la suma de las entropías de los dos gases, cada uno a la misma temperatura y ocupando sólo el volumen V . Si definimos la *entropía parcial* de uno de los gases de una mezcla como la entropía que tendría el gas si ocupara todo el volumen él solo a la misma temperatura, se obtiene el resultado de que *la entropía de una mezcla de gases ideales es la suma de las entropías parciales*. Este enunciado se conoce como *teorema de Gibbs*. Resulta evidente su generalización para cualquier número de gases.

14.4. ENTROPIA DE UNA MEZCLA DE GASES IDEALES INERTES

Supongamos que un cierto número de gases ideales inertes están separados entre sí mediante tabiques adecuados, estando todos los gases a la misma temperatura T y presión P . Imaginemos que hay n_1 moles de A_1 , n_2 moles de A_2 , etc., hasta n_c moles de A_c . Antes de retirar los tabiques, la entropía del sistema en conjunto es S_i suma de las entropías separadas. La entropía de un mol de gas k a la temperatura T y presión P es

$$s_k = \int c_{pk} \frac{dT}{T} + s_{0k} - R \ln P;$$

$$\begin{aligned} \text{Por consiguiente, } S_i &= \sum n_k \left(\int c_{pk} \frac{dT}{T} + s_{0k} - R \ln P \right) \\ &= R \sum n_k \left(\frac{1}{R} \int c_{pk} \frac{dT}{T} + \frac{s_{0k}}{R} - \ln P \right). \end{aligned}$$

Es conveniente representar los dos primeros términos dentro del paréntesis por σ , así:

$$\sigma_k = \frac{1}{R} \int c_{pk} \frac{dT}{T} + \frac{s_{0k}}{R}. \quad (14-2)$$

$$\text{Entonces} \quad S_i = R \sum n_k (\sigma_k - \ln P). \quad (14-3)$$

Una vez se han retirado los tabiques, la temperatura y la presión son las mismas puesto que no hay reacción química, pero los gases se difunden y, según el teorema de Gibbs, la entropía de la mezcla es la suma de las entropías parciales. La entropía parcial del gas k es la entropía que el gas k tendría si ocupara él solo todo el volumen a la misma temperatura, en cuyo caso ejercería una presión igual a la presión parcial p_k . Por tanto, la entropía total de la mezcla es

$$S_f = R \sum n_k (\sigma_k - \ln p_k).$$

Dado que $p_k = x_k P$,

$$S_f = R \sum n_k (\sigma_k - \ln P - \ln x_k). \quad (14-4)$$

La variación de entropía debida a la difusión de un número cualquiera de gases inertes es, por consiguiente,

$$S_f - S_i = -R \sum n_k \ln x_k. \quad (14-5)$$

Cada una de las fracciones molares es un número menor que uno, con logaritmo negativo. Por tanto, el conjunto de la expresión es positivo, como debe ser. Dado que

$$x_k = \frac{n_k}{\sum n} = \frac{n_k RT}{\sum n RT} = \frac{n_k P v}{P V} = \frac{n_k v}{V},$$

podemos escribir

$$S_f - S_i = n_1 R \ln \frac{V}{n_1 v} + n_2 R \ln \frac{V}{n_2 v} + \dots$$

El resultado anterior demuestra que la variación de entropía debida a la difusión de un número cualquiera de gases ideales es la misma que encontraríamos si cada uno de los gases experimentara una expansión libre desde el volumen ocupado por él solo a T y P hasta el volumen de la mezcla a las mismas T y P . La validez de este resultado se supuso en el Capítulo 8 al calcular la variación de entropía del universo cuando se producía la difusión de dos gases ideales. Por consiguiente, vemos ahora que tal hipótesis estaba justificada.

A título de ejemplo, consideremos la difusión de un mol de helio y un mol de neón. Entonces,

$$\begin{aligned} S_f - S_i &= -R(1 \ln \tfrac{1}{2} + 1 \ln \tfrac{1}{2}) \\ &= 2R \ln 2. \end{aligned}$$

En esta expresión no hay magnitudes tales como capacidades caloríficas o constantes de entropía que permitan distinguir un gas de otro. El resultado es el mismo para la difusión de dos gases ideales inertes cualesquiera, sin importar su semejanza. Sin embargo, si dos gases son idénticos el concepto de difusión no tiene significado, y no hay variación de entropía. Desde un punto de vista microscópico, esto significa que la difusión de dos gases distintos cualesquiera provoca el mismo grado de desorden, mientras que la difusión de dos gases idénticos no introduce desorden alguno.

La aplicación de las matemáticas a los procesos macroscópicos de la naturaleza origina de ordinario resultados continuos. Nuestra experiencia sugiere que cuanto más análogos sean los dos gases que se difunden menor será la variación de entropía debida a la difusión, aproximándose a cero al ser idénticos los gases. El hecho de que no ocurra así se conoce como *paradoja de Gibbs*. La paradoja fue resuelta por Bridgman de la siguiente forma: el reconocimiento de que dos gases son distintos requiere un conjunto de operaciones experimentales. Estas operaciones son tanto más difíciles cuanto más análogos son los gases; pero, por lo menos en principio, las operaciones son posibles. En el límite, cuando los gases son idénticos, hay una discontinuidad en las operaciones instrumentales, ya que no existe operación instrumental alguna mediante la cual puedan distinguirse los gases. Por consiguiente, debe esperarse una discontinuidad en una función, tal como la de la variación de entropía.

14.5. FUNCION DE GIBBS DE UNA MEZCLA DE GASES IDEALES INERTES

La entalpia y la entropía de un mol de un gas ideal a la temperatura T y presión P son, respectivamente,

$$h = h_0 + \int c_p dT,$$

$$y \quad s = \int c_p \frac{dT}{T} + s_0 - R \ln P;$$

por consiguiente, la función molar de Gibbs $g = h - Ts$ es igual a

$$g = h_0 + \int c_p dT - T \int c_p \frac{dT}{T} - Ts_0 + RT \ln P.$$

Aplicando la fórmula de integración por partes,

$$\int c_p dT - T \int c_p \frac{dT}{T} = -T \int \frac{c_p dT}{T^2} dT,$$

$$\begin{aligned} \text{se obtiene} \quad g &= h_0 - T \int \frac{c_p dT}{T^2} dT - Ts_0 + RT \ln P \\ &= RT \left(\frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{c_p dT}{T^2} dT - \frac{s_0}{R} + \ln P \right). \end{aligned}$$

Es conveniente representar por ϕ los tres primeros términos dentro del paréntesis, así:

$$\phi = \frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{c_p dT}{T^2} dT - \frac{s_0}{R}. \quad (14-6)$$

Por tanto, la función molar de Gibbs de un gas ideal puede escribirse

$$g = RT(\phi + \ln P), \quad (14-7)$$

siendo ϕ sólo función de T .

Consideremos un cierto número de gases ideales inertes separados entre sí, todos a las mismas T y P . Supongamos que hay n_1 moles de gas A_1 , n_2 moles de A_2 , etc., hasta n_c moles de A_c . Antes de mezclar los gases, la función de Gibbs del sistema G es la suma de las funciones de Gibbs separadas, o sea,

$$\begin{aligned} G_i &= \sum n_k g_k \\ &= RT \sum n_k (\phi_k + \ln P), \end{aligned}$$

expresión en la que la suma se extiende desde $k=1$ hasta $k=c$. Para expresar la función de Gibbs después de la mezcla G_f , basta sustituir la presión total P por la presión parcial p_k . (¿Por qué?) Así,

$$\begin{aligned} G_f &= RT \sum n_k (\phi_k + \ln p_k) \\ &= RT \sum n_k (\phi_k + \ln P + \ln x_k). \end{aligned}$$

Por tanto, $G_f - G_i = RT \sum n_k \ln x_k$,

siendo la expresión de la derecha una magnitud negativa. Por consiguiente, se ve que la función de Gibbs después de la difusión es menor que la función de Gibbs antes de la difusión. Más adelante se demostrará que esto es la

expresión de una ley general que se cumple para todos los procesos irreversibles que tienen lugar a T y P constantes.

Hemos demostrado que la función de Gibbs de una mezcla de gases ideales inertes a temperatura T y presión P es

$$G = RT \sum n_k(\phi_k + \ln P + \ln x_k), \quad (14-8)$$

en la que ϕ viene dado por la Ecuación (14-6).

14.6. EQUILIBRIO QUIMICO

Consideremos una mezcla homogénea de un mol de hidrógeno y un mol de oxígeno a la temperatura ambiente y presión atmosférica. Es un hecho bien conocido que esta mezcla permanecerá indefinidamente a las mismas temperatura, presión y composición. Mediciones muy precisas realizadas durante un largo período de tiempo no pondrán de manifiesto cambios de estado espontáneos apreciables. Este hecho puede inducirnos a deducir que esta mezcla representa un sistema en estado de equilibrio termodinámico. Sin embargo, no es así. Si se introduce un trocito de asbesto platinado, o se hace saltar una chispa eléctrica entre dos electrodos, se produce una explosión que implica un cambio súbito de temperatura, presión y composición. Si al finalizar la explosión el sistema se lleva de nuevo a la temperatura y presión iniciales, se verá que la composición es de medio mol de oxígeno, una cantidad no medible de hidrógeno y un mol de vapor de agua.

El material tal como el asbesto platinado por cuya acción se inicia una reacción química se denomina *catalizador*. Si en una mezcla de un mol de hidrógeno y un mol de oxígeno con diferentes cantidades y tipos de catalizadores se inicia una combinación química y se mide en cada caso la composición final de la mezcla, se encuentra que (1) la composición final no depende de la cantidad de catalizador utilizado; (2) la composición final no depende del tipo de catalizador utilizado, y (3) el catalizador se encuentra en el mismo estado al final que al comienzo de la reacción. Estos resultados conducen a las siguientes conclusiones:

1. El estado inicial de la mezcla es un estado de equilibrio mecánico y térmico, pero no de equilibrio químico.
2. El estado final es un estado de equilibrio termodinámico.
3. El paso del estado inicial de no equilibrio al estado final de equilibrio va acompañado de una reacción química que es demasiado lenta para ser detectada cuando tiene lugar espontáneamente. Mediante la acción del catalizador se logra que la reacción tenga lugar más rápidamente.

Imaginemos un recipiente dividido en dos compartimentos mediante un tabique móvil como indica la Figura 14.3a. Supongamos que un comparti-

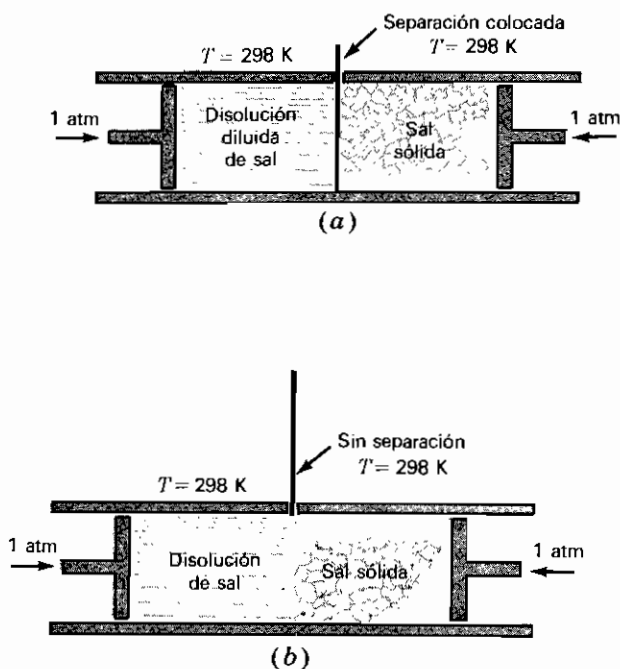


Figura 14.3. Transporte de materia a través del límite que separa dos fases.

mento contiene una disolución diluida de cloruro sódico y agua mantenida a la presión atmosférica normal y a la temperatura de 298 K , siendo la fracción molar de la sal 0.01 por ejemplo. En estas condiciones la disolución está en equilibrio termodinámico. Supongamos que el otro compartimento contiene sal sólida en equilibrio también a la presión atmosférica normal y a la temperatura de 298 K . Imaginemos ahora que sacamos el tabique (Fig. 14.3b) y que se mantienen en sus valores iniciales la presión y temperatura del sistema en conjunto. La experiencia demuestra que parte de la sal sólida se disuelve; es decir, la fracción molar de la sal en la disolución aumenta espontáneamente a temperatura y presión constantes. Al cabo de cierto tiempo, cesa este cambio y la fracción molar resulta ser aproximadamente 0.1 .

Centrando nuestra atención en la disolución a partir del momento en que se pone en contacto con la sal sólida, podemos sacar las siguientes conclusiones:

1. El estado inicial de la disolución (en el momento en que se pone en contacto con la sal sólida) es un estado de equilibrio mecánico y térmico, pero no de equilibrio químico.
2. El estado final de la disolución es un estado de equilibrio termodinámico.
3. El paso desde el estado inicial de no equilibrio al estado final de equilibrio va acompañado del transporte de un componente químico hacia la disolución.

14.7. DESCRIPCION TERMODINAMICA DE ESTADOS DE NO EQUILIBRIO

Se define una *fase* como sistema o parte de un sistema constituido por un número cualquiera de componentes químicos que satisface los siguientes requisitos: (1) ser homogéneo y (2) tener un límite definido. La mezcla hidrógeno-oxígeno descrita en la Sección 14.6 es una fase gaseosa con dos componentes químicos y de masa constante. La disolución de sal es una fase líquida de dos componentes químicos cuya masa es variable cuando está en contacto con la fase de sal sólida. Aunque los estados iniciales de ambas fases son estados de no equilibrio, es posible describirlos en términos de coordenadas termodinámicas. Dado que cada fase está en equilibrio mecánico y térmico se le pueden atribuir valores definidos de P y T ; puesto que cada una tiene un límite definido, también tiene un volumen definido; y ya que cada una es homogénea, la composición de cada fase puede describirse mediante el número de moles de cada componente. En general una fase que está constituida por c componentes químicos en equilibrio mecánico y térmico puede describirse mediante las coordenadas $P, V, T, n_1, n_2, \dots, n_c$.

En determinadas condiciones, una fase puede experimentar un cambio de estado en el cual varíen algunas o todas de aquellas coordenadas. Mientras esto sucede, la fase pasa por estados que no son de equilibrio termodinámico, sino únicamente de equilibrio mecánico y térmico. Estos estados están ligados entre sí por una ecuación de estado en la que se relacionan P, V, T y las n . Esté o no una fase en equilibrio químico tiene una energía interna y entalpía definidas. Ambas U y H pueden considerarse funciones de P, V, T y las n ; y después de la eliminación de una de las coordenadas mediante la ecuación de estado, U y H pueden expresarse como funciones de dos cualesquiera entre P, V, T y todas las n . Dado que la entropía es una medida del desorden molecular del sistema, la entropía de una fase que no está en equilibrio químico debe tener algún significado. Supondremos que la entropía de una fase y, por consiguiente, también las funciones de Helmholtz y Gibbs pueden expresarse como funciones de dos cualesquiera entre P, V, T y todas las n .

Durante un cambio de estado, las n , que determinan la composición de la fase, cambian ya sea en virtud de una reacción química o de un transporte de materia a través de los límites que separan las fases, o de ambas cosas a la vez. En general, en determinadas condiciones, hay un conjunto de valores de las n para los cuales la fase está en equilibrio químico y por consiguiente termodinámico. Las funciones que expresan las propiedades de una fase cuando no está en equilibrio químico deben reducirse a las propias del equilibrio termodinámico una vez sustituidos los valores de equilibrio de las n . Por consiguiente, esto nos lleva a suponer *que cualquier propiedad de una fase en equilibrio mecánico y térmico puede representarse por una función de dos cualesquiera entre P, V, T y las n como la que se utilizaba para la misma propiedad cuando la fase estaba en equilibrio termodinámico.*

Consideremos, por ejemplo, una fase consistente en una mezcla de gases ideales. Si los gases son inertes, la ecuación de estado

$$PV = \sum n_k RT,$$

la entropía es

$$S = R \sum n_k (\sigma_k - \ln P - \ln x_k),$$

y la función de Gibbs es

$$G = RT \sum n_k (\phi_k + \ln P + \ln x_k).$$

De acuerdo con la hipótesis hecha, estas ecuaciones pueden utilizarse en el caso de una fase gas ideal en equilibrio mecánico y térmico cuando los gases son químicamente activos, cuando la fase está en contacto con otras fases, o en ambas condiciones, tanto si existe equilibrio químico como si no. En estas condiciones las n y las x son variables. Si son todas variables independientes o no es una cuestión que no puede resolverse hasta haber especificado las condiciones en las cuales tiene lugar el cambio de estado. Resulta evidente que si la masa de la fase permanece constante y los gases son inertes, las n y las x son constantes. Si la masa de la fase permanece constante y los gases son químicamente activos, se demostrará que cada n (y por consiguiente cada x) es función de sólo una variable independiente, el grado de reacción. Si la masa de la fase es variable, el número de n que son independientes depende del número de fases restantes en contacto con la fase inicial y de los componentes químicos de estas restantes fases.

Se denomina *sistema heterogéneo* a un sistema compuesto de dos o más fases. Cualquier propiedad extensiva, tal como V , U , S , H , F o G de cualquiera de las fases, puede expresarse como función de, por ejemplo, T , P y las n de la fase. Así, para la función de Gibbs de la primera fase,

$$G^{(1)} = \text{función de } (T, P, n_1^{(1)}, n_2^{(1)}, \dots);$$

para la segunda fase,

$$G^{(2)} = \text{función de } (T, P, n_1^{(2)}, n_2^{(2)}, \dots);$$

y así sucesivamente. La función de Gibbs del sistema heterogéneo completo es, por consiguiente,

$$G = G^{(1)} + G^{(2)} + \dots$$

Este resultado se cumple para cualquier propiedad extensiva de un sistema heterogéneo.

14.8. CONDICIONES PARA EL EQUILIBRIO QUIMICO

Consideremos un sistema hidrostático cualquiera de masa constante, homogéneo o heterogéneo, en equilibrio mecánico y térmico, pero no en equilibrio químico. Supongamos que el sistema está en contacto con una fuente a la temperatura T y experimenta un proceso irreversible infinitesimal que supone un intercambio de calor dQ con la fuente. El proceso puede implicar una reacción química o un transporte de materia entre fases o ambas cosas a la vez. Sean dS el cambio de entropía del sistema y dS_0 el cambio de entropía de la fuente. En consecuencia, el cambio total de entropía del universo es $dS + dS_0$; y dado que la realización de un proceso irreversible supone un aumento de la entropía del universo, podemos escribir

$$dS_0 + dS > 0.$$

Dado que
$$dS_0 = -\frac{dQ}{T},$$

se tiene
$$-\frac{dQ}{T} + dS > 0,$$

o sea,
$$dQ - T dS < 0.$$

Durante el proceso irreversible infinitesimal, la energía interna del sistema cambia en una cantidad dU , y se realiza una cantidad $P dV$ de trabajo. Por consiguiente, el primer principio puede escribirse en su forma usual,

$$dQ = dU + P dV,$$

y la desigualdad se convierte en

$$\boxed{dU + P dV - T dS < 0.} \quad (14-9)$$

Esta desigualdad se cumple durante una parte infinitesimal cualquiera y, por tanto, durante todas las partes infinitesimales del proceso irreversible. De acuerdo con la hipótesis hecha en la sección anterior, U , V y S pueden considerarse funciones de coordenadas termodinámicas.

Durante el proceso irreversible para el cual se cumple la desigualdad (14-9) pueden variar todas o algunas de las coordenadas. Si restringimos el proceso irreversible imponiendo la condición de que dos de las coordenadas termodinámicas permanezcan constantes, entonces la desigualdad queda reducida a una forma muy sencilla. Supongamos, por ejemplo, que la energía interna y el volumen permanecen constantes. En tal caso la desigualdad se expresa $dS > 0$, que significa que la entropía de un sistema a U y V constantes aumenta durante la realización de un proceso irreversible, acercándose a un

máximo que corresponde al estado final de equilibrio; sin embargo, este resultado es evidente a partir del principio de la entropía, puesto que un sistema a U y V constantes es un sistema aislado, constituyendo, por decirlo así, su propio universo. Los dos conjuntos de condiciones más importantes son los siguientes:

1. Si T y V son constantes, la desigualdad se reduce a

$$d(U - TS) < 0,$$

$$\text{o} \qquad dF < 0, \qquad (14-10)$$

que expresa el resultado de que la función de Helmholtz de un sistema a T y V constantes disminuye durante un proceso irreversible, haciéndose mínima en el estado final de equilibrio.

2. Si T y P son constantes, la desigualdad se reduce a

$$d(U + PV - TS) < 0,$$

$$\text{o} \qquad dG < 0, \qquad (14-11)$$

que expresa el resultado de que la función de Gibbs de un sistema a T y P constantes disminuye durante un proceso irreversible, haciéndose mínima en el estado final de equilibrio.

El lector recordará que la condición de equilibrio de un sistema mecánico conservativo es que la energía potencial sea mínima. Se ve, por consiguiente, que las funciones de Gibbs y de Helmholtz desempeñan un papel análogo en termodinámica. Por esta razón, Gibbs llamó a la función F *potencial termodinámico a volumen constante* y a la función G *potencial termodinámico a presión constante*.

14.9. CONDICIONES DE ESTABILIDAD MECANICA

Al estudiar, en la Sección 9.7, la importante ecuación

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

se hizo notar que $(\partial P / \partial V)_T$ es siempre negativa. Ahora lo demostraremos para cualquier sistema de masa constante. Consideremos el sistema esquematizado simbólicamente en la Figura 14.4. Al principio, cada mitad del sistema está en equilibrio, al igual que el sistema completo. Supongamos ahora que la mitad izquierda se comprime una cierta cantidad δv y que la mitad derecha se

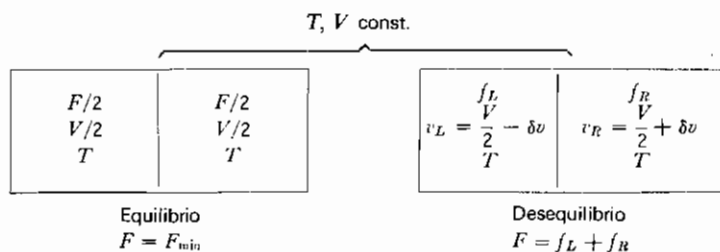


Figura 14.4. Paso de un estado de equilibrio termodinámico a un estado caracterizado por la ausencia de equilibrio mecánico.

expande en la misma cantidad, permaneciendo constantes la temperatura de cada mitad y el volumen *total*.

La función de Helmholtz f_L de la mitad izquierda puede desarrollarse en serie de Taylor en el entorno de su valor de equilibrio $F_{\min}/2$ como sigue:

$$f_L = \frac{F_{\min}}{2} - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T (\delta v)^2 - \dots,$$

que puede tomarse hasta el tercer término en el supuesto de que δv sea suficientemente pequeño. Pero no existe diferencia entre el comportamiento de una mitad del sistema y el del sistema completo, por lo cual

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

Por tanto,

$$f_L = \frac{F_{\min}}{2} - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (\delta v)^2.$$

Análogamente, para la mitad derecha,

$$f_R = \frac{F_{\min}}{2} + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (\delta v)^2.$$

Sumando estas dos ecuaciones se obtiene la función de Helmholtz total del sistema *en el estado de no equilibrio*

$$f_L + f_R = F_{\min} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (\delta v)^2,$$

o

$$f_L + f_R - F_{\min} = \delta F_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (\delta v)^2.$$

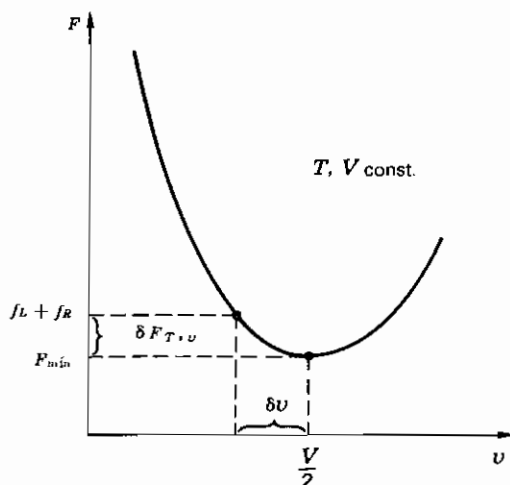


Figura 14.5. Gráfica de la función de Helmholtz del sistema completo tomando como variable el volumen de su mitad, manteniendo constante el volumen total y la temperatura.

La relación entre F y el volumen v de cualquiera de las dos mitades del sistema a T y V constantes se indica en la Figura 14.5. Dado que $\delta F_{T,v}$ es positivo, se deduce que

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_T > 0.$$

Pero
$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -P,$$

y, finalmente,
$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0.$$

Esta es la condición de estabilidad mecánica.

14.10. ECUACIONES TERMODINAMICAS PARA UNA FASE

Consideremos una fase compuesta de c componentes químicos, de los cuales hay n_1 moles de la sustancia A_1 , n_2 moles de A_2 , etc., hasta n_c moles de A_c ; la fase está en equilibrio térmico a la temperatura T y en equilibrio mecánico a la presión P . La función de Gibbs de la fase puede escribirse como sigue:

$$G = \text{función de } (T, P, n_1, n_2, \dots, n_c).$$

Si los componentes son inertes, la fase está en equilibrio químico y, por consiguiente, en equilibrio termodinámico. Imaginemos que se realiza un

proceso *reversible* infinitesimal en el que la temperatura y la presión varían en dT y dP , respectivamente, y el número de moles de los distintos componentes cambian en las cantidades dn_1, dn_2, \dots, dn_c . Dado que hemos supuesto que los componentes son inertes, los cambios en las n han de considerarse realizados por la adición o supresión reversibles de los componentes mediante membranas semipermeables adecuadas. La variación resultante en la función de Gibbs de la fase viene dada por

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_c} dn_c,$$

en donde G es función de T, P y las n y cada derivada parcial implica que todas las variables, excepto la indicada, se mantienen constantes.

Como caso especial, consideremos un proceso reversible infinitesimal, en el que todas las dn son nulas. En estas condiciones, la composición y la masa de la fase permanecen constantes, y la ecuación se convierte en

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP \quad (\text{para composición y masa constantes}).$$

Pero, en este caso, ya se ha demostrado que

$$dG = -S dT + V dP.$$

Por consiguiente, se deduce que

$$\frac{\partial G}{\partial T} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_c} = -S, \quad (14-12)$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_c} = V, \quad (14-13)$$

$$y \quad dG = -S dT + V dP + \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_c} dn_c.$$

Consideremos ahora el efecto que ejerce sobre la función de Gibbs la introducción de una pequeña cantidad de uno de los componentes (por ejemplo, el componente k, A_k) en la fase, manteniendo constantes T, P y las restantes n . Si se introducen dn_k moles de A_k , el efecto sobre la función de Gibbs vendrá expresado por la derivada parcial

$$\mu_k = \frac{\partial G}{\partial n_k}, \quad (14-14)$$

siendo μ_k el denominado *potencial químico* del componente k de la fase en cuestión. El potencial químico de un componente es función de T, P y todas

las n . Si una sustancia no está presente en una fase, ello no quiere decir que su potencial químico sea nulo. El potencial químico es una medida del efecto sobre la función de Gibbs cuando se introduce una sustancia. Aunque la sustancia no esté presente en la fase, siempre existe la posibilidad de introducirla, en cuyo caso la función de Gibbs se modificaría y el valor de μ sería finito. Podemos escribir

$$dG = -S dT + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots + \mu_c dn_c$$

para un cambio infinitesimal de la función de Gibbs para cualquier fase formada por componentes inertes.

Supongamos ahora que los componentes son activos químicamente. Debido a la reacción química pueden producirse variaciones en las n . Aunque la fase se considera siempre en equilibrio térmico y mecánico, un proceso infinitesimal que implique un cambio en P , T y las n será, en general, irreversible, ya que es imposible el equilibrio químico. De acuerdo con nuestra hipótesis previa en cuanto a la forma de las expresiones relativas a las propiedades de una fase en equilibrio térmico y mecánico, pero no en equilibrio químico, supondremos que la ecuación

$$\begin{aligned} dG &= -S dT + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots + \mu_c dn_c \\ &= -S dT + V dP + \sum \mu_k dn_k \end{aligned} \quad (14-15)$$

expresa correctamente los cambios de función de Gibbs en el cual las n pueden cambiar ya sea por transferencia de componentes hacia o desde la fase o por la acción de una reacción química, o ambas cosas a la vez.

Imaginemos una fase a T y P constantes en la cual incrementamos todos los componentes en idéntica proporción, los cambios infinitesimales en el número de moles en idéntica proporción están representados por

$$dn_1 = n_1 d\lambda, \quad dn_2 = n_2 d\lambda, \quad \dots, \quad dn_c = n_c d\lambda,$$

y el correspondiente cambio de G es

$$dG = G d\lambda,$$

siendo $d\lambda$ el factor de proporcionalidad. Dado que

$$dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots + \mu_c dn_c,$$

se tiene

$$G d\lambda = \mu_1 n_1 d\lambda + \mu_2 n_2 d\lambda + \cdots + \mu_c n_c d\lambda,$$

o

$$\begin{aligned} G &= \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \cdots + \mu_c n_c, \\ &= \sum \mu_k n_k. \end{aligned} \quad (14-16)$$

La Ecuación (14-16) demuestra que *los potenciales químicos son magnitudes intensivas*, puesto que si todas las n se incrementan en la misma proporción a T y P constantes, las μ deben permanecer constantes para que G aumente en la misma proporción.

14.11. POTENCIALES QUIMICOS

Los potenciales químicos desempeñan un papel fundamental en termodinámica química. El potencial químico del componente k de una fase se define como

$$\mu_k = \frac{\partial G}{\partial n_k}$$

y es función de T , P y todas las n . Con el fin de que μ_k pueda ser una magnitud intensiva, es evidente que las n deben combinarse de modo que cuando todas ellas vengan multiplicadas por el mismo factor, el valor de μ_k no varíe. La fracción molar del componente k ,

$$x_k = \frac{n_k}{\sum n},$$

satisface tal requisito; por consiguiente, debe esperarse que μ_k sea función de T , P y x_k . La forma real de la función depende, lógicamente, de la naturaleza de la fase. Consideremos las siguientes fases:

1. *Fase formada por un solo componente.* En este caso sencillo, pero no trivial,

$$G = \mu n$$

y

$$\mu = \frac{G}{n} = g; \quad (14-17)$$

es decir, el potencial químico es la función de Gibbs molar y sólo es función de T y P .

2. *Fase formada por una mezcla de gases ideales.* En este caso, según la Sección 14.5, tenemos

$$G = RT \sum n_k (\phi_k + \ln P + \ln x_k),$$

que, comparada con la ecuación general

$$G = \sum n_k \mu_k,$$

demuestra que el potencial químico de un gas ideal en una mezcla de gases ideales es

$$\mu = RT(\phi + \ln P + \ln x), \quad (14-18)$$

que puede escribirse de cualquiera de las formas siguientes:

$$\mu = RT(\phi + \ln p),$$

$$y \quad \mu = g + RT \ln x. \quad (14-19)$$

3. *Fase compuesta por una disolución ideal.* Una disolución ideal se define como aquella en la cual el potencial químico de cada componente es de la forma

$$\mu_k = g_k + RT \ln x_k, \quad (14-20)$$

siendo g_k la función de Gibbs de 1 mol del componente k en estado puro, expresada en función de T y P .

4. *Fase formada por una disolución diluida.* En el caso de una disolución diluida en la cual la fracción molar x_0 del disolvente es mucho mayor que cada una de las fracciones molares x_1, x_2, \dots de los solutos, puede demostrarse que, para el disolvente,

$$\mu_0 = g_0 + RT \ln x_0, \quad (14-21)$$

siendo g_0 la función de Gibbs molar del disolvente en estado puro, expresada en función de T y P . Para uno cualquiera de los solutos,

$$\mu_k = g_{0k} + RT \ln x_k, \quad (14-22)$$

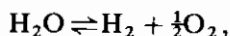
siendo g_{0k} sólo función de T y P , pero dependiendo de la naturaleza del disolvente y de la del soluto.

5. *Otras fases.* Definiendo funciones como los *coeficientes de fugacidad* y *actividad*, es posible expresar los potenciales químicos de los componentes de una mezcla de gases reales, y también de disoluciones concretadas. Esto excede del alcance de este libro.

Supondremos que es siempre posible expresar el potencial químico de cualquier componente en cualquier fase como función de T , P y de la x del componente. Sorprenderá al lector descubrir cuánta valiosa información puede obtenerse mediante esta hipótesis, sin conocer las expresiones exactas de los potenciales químicos de los componentes de una fase.

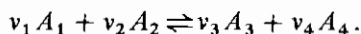
14.12. GRADO DE REACCION

Si introducimos en un recipiente una mezcla de cualquier número arbitrario de moles de vapor de agua, hidrógeno y oxígeno, la reacción química que puede desarrollarse viene indicada mediante la notación



en la que la magnitud de la izquierda se denomina *componente inicial* y las de la derecha *componentes finales*. Los números que preceden a los símbolos químicos y que «ajustan» la ecuación (se sobreentiende que tanto el H_2O como el H_2 van precedidos de la unidad) se denominan *coeficientes estequiométricos* y son proporcionales al número de moles de los componentes que *cambian* durante la reacción. Así, si se disocia 1 mol de vapor de agua, se forman 1 mol de hidrógeno y $1/2$ mol de oxígeno; si se disocia 0.1 mol de vapor de agua, se forman 0.1 mol de hidrógeno y 0.05 mol de oxígeno; si se disocian n_0 moles de vapor de agua (siendo n_0 un número cualquiera), se forman n_0 moles de hidrógeno y $n_0/2$ moles de oxígeno. Análogamente, si la reacción se desplaza hacia la izquierda de modo que se combinan n'_0 moles de hidrógeno con $n'_0/2$ moles de oxígeno, entonces se formarán n'_0 moles de vapor de agua.

Supongamos, en general, que tenemos una mezcla de cuatro sustancias cuyos símbolos químicos son A_1 , A_2 , A_3 y A_4 . Sean A_1 y A_2 los componentes iniciales y A_3 y A_4 los componentes finales, representándose la reacción por



Por comodidad, se han elegido sólo cuatro sustancias. Las ecuaciones resultantes son de carácter tal que pueden aplicarse a reacciones en las que participen cualquier número de sustancias. Las v son los coeficientes estequiométricos, que son números enteros o fraccionarios, pero siempre positivos.

Partamos con cantidades arbitrarias de *ambos* componentes iniciales y finales. Si suponemos que la reacción se desplaza completamente hacia la derecha, por lo menos uno de los componentes iniciales (por ejemplo, A_1) desaparecerá totalmente. Entonces es posible encontrar un número positivo n_0 tal que el número inicial de moles de cada componente inicial se exprese de la forma

$$n_1 \text{ (inicial)} = n_0 v_1$$

y

$$n_2 \text{ (inicial)} = n_0 v_2 + N_2,$$

siendo N_2 una constante que representa el número de moles de A_2 que no pueden combinarse. Si imaginamos que la reacción se desplaza totalmente hacia la izquierda, por lo menos uno de los componentes finales (por ejemplo,

A_3) desaparecerá completamente. En tal caso, puede encontrarse otro número positivo n'_0 tal que el número inicial de moles de cada componente final se exprese de la forma

$$n_3(\text{inicial}) = n'_0 v_3$$

y

$$n_4(\text{inicial}) = n'_0 v_4 + N_4.$$

Si se supone que la reacción se desplaza completamente hacia la izquierda, habrá la máxima cantidad posible de cada componente inicial y la mínima cantidad de cada componente final:

$$\begin{aligned} n_1(\text{máx}) &= (n_0 + n'_0)v_1, & n_3(\text{mín}) &= 0, \\ n_2(\text{máx}) &= (n_0 + n'_0)v_2 + N_2, & n_4(\text{mín}) &= N_4. \end{aligned}$$

Si se supone la reacción desplazada completamente hacia la derecha, habrá la mínima cantidad posible de cada componente inicial y la máxima cantidad de cada componente final:

$$\begin{aligned} n_1(\text{mín}) &= 0, & n_3(\text{máx}) &= (n_0 + n'_0)v_3, \\ n_2(\text{mín}) &= N_2, & n_4(\text{máx}) &= (n_0 + n'_0)v_4 + N_4. \end{aligned}$$

Consideremos que la reacción transcurre parcialmente, ya sea hacia la derecha o hacia la izquierda, en una extensión tal que en un cierto instante están presente n_1 moles de A_1 , n_2 moles de A_2 , n_3 moles de A_3 y n_4 moles de A_4 . Definimos el *grado de reacción* ε en función de uno cualquiera de los componentes iniciales (por ejemplo, A_1) como la fracción

$$\varepsilon = \frac{n_1(\text{máx}) - n_1}{n_1(\text{máx}) - n_1(\text{mín})}. \quad (14-23)$$

De esta definición se deduce que cuando la reacción está completamente desplazada hacia la izquierda $\varepsilon=0$ y cuando lo está completamente hacia la derecha $\varepsilon=1$. Cuando la reacción consiste en una disociación de un componente inicial, ε se denomina *grado de disociación*; cuando consiste en la ionización de un componente inicial, ε se conoce como *grado de ionización*. Expresando $n_1(\text{máx})$ y $n_1(\text{mín})$ en función de las constantes que expresan las cantidades iniciales de componentes, obtenemos

$$\varepsilon = \frac{(n_0 + n'_0)v_1 - n_1}{(n_0 + n'_0)v_1};$$

y, despejando n_1 ,

$$n_1 = (n_0 + n'_0)v_1(1 - \varepsilon).$$

Por consiguiente, el número de moles de cada componente viene dado por las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} n_1 &= (n_0 + n'_0)v_1(1 - \varepsilon), & n_3 &= (n_0 + n'_0)v_3\varepsilon, \\ n_2 &= (n_0 + n'_0)v_2(1 - \varepsilon) + N_2, & n_4 &= (n_0 + n'_0)v_4\varepsilon + N_4. \end{aligned} \quad (14-24)$$

Cuando tiene lugar una reacción química, cambian todas las n , pero no independientemente. Las relaciones (14-24) son las limitaciones impuestas a las n . Por tanto, estas ecuaciones son ejemplo de *ecuaciones de ligadura*.

Las ecuaciones de ligadura son igualmente válidas ya sea el sistema homogéneo o heterogéneo. Si, por ejemplo, cada componente está presente en φ fases diferentes, con $n_1^{(1)}$ moles de componente A_1 en la fase 1 y $n_1^{(2)}$ moles del mismo componente en la fase 2, etc., entonces el número total de moles del componente A_1 es

$$n_1 = n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \cdots + n_1^{(\varphi)} = (n_0 + n'_0)v_1(1 - \varepsilon),$$

y así sucesivamente para los otros componentes. Por ahora, sin embargo, nos limitaremos a sistemas homogéneos, reservando para el Capítulo 16 los sistemas heterogéneos.

Dado que todas las n son sólo funciones de ε , se deduce que en un sistema homogéneo todas las fracciones molares son sólo función de ε . Un ejemplo nos demostrará lo sencillas que son estas expresiones cuando las condiciones iniciales también lo son. Consideremos un recipiente que contiene solamente n_0 moles de vapor de agua, sin hidrógeno ni oxígeno. Si se produce una disociación hasta un grado ε , entonces en la Tabla 14.1 se indican las n y las x en función de ε . Dado que el potencial químico de cada gas en la mezcla es función de T , P y x , se deduce que cada potencial químico es una función de T , P y ε .

Si imaginamos que la reacción transcurre en forma infinitesimal, pasando

Tabla 14.1. $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

A	v	n	x
$A_1 = \text{H}_2\text{O}$	$v_1 = 1$	$n_1 = n_0(1 - \varepsilon)$	$x_1 = \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon/2}$
$A_3 = \text{H}_2$	$v_3 = 1$	$n_3 = n_0\varepsilon$	$x_3 = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon/2}$
$A_4 = \text{O}_2$	$v_4 = \frac{1}{2}$	$n_4 = \frac{n_0\varepsilon}{2}$	$x_4 = \frac{\varepsilon/2}{1 + \varepsilon/2}$
		$\sum n = n_0(1 + \varepsilon/2)$	

el grado de reacción de ε a $\varepsilon + d\varepsilon$, las distintas n cambiarán en las cantidades siguientes:

$$\begin{aligned}dn_1 &= -(n_0 + n'_0)v_1 d\varepsilon, & dn_3 &= (n_0 + n'_0)v_3 d\varepsilon, \\dn_2 &= -(n_0 + n'_0)v_2 d\varepsilon, & dn_4 &= (n_0 + n'_0)v_4 d\varepsilon\end{aligned}$$

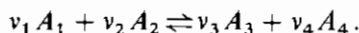
Estas ecuaciones demuestran que los cambios en las n son proporcionales a las v , siendo $-(n_0 + n'_0)d\varepsilon$ el factor de proporcionalidad para los componentes iniciales y $+(n_0 + n'_0)d\varepsilon$ para los componentes finales. Otro modo de escribirlas es el siguiente:

$$\frac{dn_1}{-v_1} = \frac{dn_2}{-v_2} = \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_4}{v_4} = (n_0 + n'_0) d\varepsilon, \quad (14-25)$$

que indica, tal vez con más claridad, que las dn son proporcionales a las v .

14.13. ECUACION DE LA REACCION EN EL EQUILIBRIO

Consideremos una fase homogénea formada por cantidades arbitrarias de cuatro componentes A_1 , A_2 , A_3 y A_4 capaces de experimentar la reacción



Supongamos que la fase se encuentra a temperatura T y presión P uniformes. Si n_1 , n_2 , n_3 y n_4 designan los números de moles de cada componente que están presentes en un instante dado y μ_1 , μ_2 , μ_3 y μ_4 son los respectivos potenciales químicos, entonces la función de Gibbs de la mezcla es

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \mu_4 n_4.$$

Las n vienen dadas por las ecuaciones de ligadura:

$$\begin{aligned}n_1 &= (n_0 + n'_0)v_1(1 - \varepsilon), & n_3 &= (n_0 + n'_0)v_3\varepsilon, \\n_2 &= (n_0 + n'_0)v_2(1 - \varepsilon) + N_2, & n_4 &= (n_0 + n'_0)v_4\varepsilon + N_4.\end{aligned}$$

Los μ son funciones de T , P y ε . Por consiguiente, se deduce que G es función de T , P y ε .

Imaginemos que la reacción transcurre a T y P constantes. En estas condiciones, la función de Gibbs disminuye; es decir, durante un cambio infinitesimal de ε , desde ε hasta $\varepsilon + d\varepsilon$,

$$dG_{T,P} < 0.$$

Hemos demostrado que para todo cambio infinitesimal al cual se halle sometido una fase en equilibrio térmico y mecánico,

$$dG = -S dT + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

Por tanto, para esta mezcla de cuatro componentes,

$$dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \mu_4 dn_4,$$

con las ecuaciones de ligadura en forma diferencial:

$$dn_1 = -(n_0 + n'_0)v_1 d\varepsilon, \quad dn_3 = (n_0 + n'_0)v_3 d\varepsilon,$$

$$dn_2 = -(n_0 + n'_0)v_2 d\varepsilon, \quad dn_4 = (n_0 + n'_0)v_4 d\varepsilon.$$

Sustituyendo se obtiene una expresión general del cambio infinitesimal de la función de Gibbs a T y P constantes. Así,

$$dG_{T,P} = (n_0 + n'_0)(-v_1\mu_1 - v_2\mu_2 + v_3\mu_3 + v_4\mu_4) d\varepsilon. \quad (14-26)$$

De esta ecuación se deduce que cuando la reacción transcurre espontáneamente hacia la derecha, de forma que $d\varepsilon$ es positivo, entonces para que $dG_{T,P} < 0$,

$$v_1\mu_1 + v_2\mu_2 > v_3\mu_3 + v_4\mu_4 \quad (\text{reacción hacia la derecha}).$$

Inversamente, si la ecuación transcurre espontáneamente hacia la izquierda,

$$v_1\mu_1 + v_2\mu_2 < v_3\mu_3 + v_4\mu_4 \quad (\text{reacción hacia la izquierda}).$$

Para los valores de T y P dados, la mezcla estará en equilibrio cuando la función de Gibbs sea un mínimo, en el cual un cambio infinitesimal de ε no produce cambio alguno de la función de Gibbs. Por consiguiente, para $dG_{T,P} = 0$ en el equilibrio, se tiene

$$v_1\mu_1 + v_2\mu_2 = v_3\mu_3 + v_4\mu_4 \quad (\text{en equilibrio}) \quad (14-27)$$

que se conoce como *ecuación de la reacción en el equilibrio*. Debe observarse que esta ecuación sólo contiene variables intensivas. Evidentemente, para determinar la composición de una mezcla homogénea una vez la reacción ha alcanzado el equilibrio, basta sustituir las expresiones adecuadas de los potenciales químicos en la ecuación de la reacción en el equilibrio. En el próximo capítulo lo aplicaremos a los gases ideales.

PROBLEMAS

14.1. Demostrar el teorema de Gibbs utilizando el aparato esquematizado en la Figura 14.2 de forma que los gases se separen reversible y adiabáticamente.

14.2. ¿Cuál es la mínima cantidad de trabajo necesaria para separar 1 mol de aire a 27°C y 1 atm (supuesto compuesto de $\frac{1}{5}\text{O}_2$ y $\frac{4}{5}\text{N}_2$) en O_2 y N_2 , cada uno a 27°C y 1 atm?

14.3. Calcular el cambio de entropía del universo, debido a la difusión de dos gases ideales (1 mol de cada uno) a las mismas temperatura y presión, calculando $\int dQ/T$ extendida a una serie de procesos reversibles que impliquen el uso del aparato esquematizado en la Figura 14.2.

14.4. n_1 moles de un gas ideal monoatómico a la temperatura T_1 y presión P se encuentran en un compartimento de un recipiente aislado. En un compartimento contiguo, separado del primero mediante un tabique aislante, hay n_2 moles de otro gas ideal monoatómico a la presión P y temperatura T_2 . Al retirar el tabique:

- Demostrar que la presión final de la mezcla es P .
- Calcular la variación de entropía si los gases son idénticos.
- Calcular la variación de entropía si los gases son diferentes.

14.5. n_1 moles de un gas ideal monoatómico a la temperatura T y presión P_1 se encuentran en un compartimento de un recipiente aislado. En un compartimento contiguo, separado del primero mediante un tabique aislante, hay n_2 moles de otro gas ideal monoatómico a la presión P_2 y temperatura T . Al retirar el tabique:

- Calcular la presión final de la mezcla.
- Calcular la variación de entropía si los gases son idénticos.
- Calcular la variación de entropía si los gases son diferentes.
- Demostrar que la variación de entropía en (c) es la misma que se produciría por dos expansiones libres independientes.

14.6. Supongamos que se tiene 1 mol de un gas monoatómico A cuyos núcleos están en su estado de menor energía y 1 mol de un gas monoatómico B formado exactamente por los mismos átomos que A , pero con los núcleos en un estado excitado cuya energía ϵ es mucho mayor que kT y cuya vida es mucho mayor que el tiempo necesario para que se produzca difusión. Ambas fases están a la misma presión y una fuente de calor los mantiene a la misma temperatura T .

(a) Inmediatamente después de la excitación de los núcleos del gas B tiene lugar la difusión. Calcular la variación de entropía del universo.

(b) Una vez excitados los núcleos del gas B , se deja transcurrir un tiempo mucho mayor que la vida del estado excitado, y tiene lugar la difusión. Calcular la variación de entropía del universo.

(c) Demostrar que la variación calculada en (b) es mayor que la calculada en (a). (Este problema es original de M. J. Klein.)

14.7. Consideremos el sistema esquematizado en la Figura P14.1, en el cual el sistema en conjunto así como cada una de las mitades están en equilibrio. Imaginemos que tiene lugar un proceso en el cual cada mitad del sistema permanece a volumen constante $V/2$, pero se extrae de la mitad izquierda una pequeña cantidad de calor δu (a volumen constante $dQ = dU$) que se transfiere a la mitad derecha, como indica la Figura P14.1. Teniendo en cuenta que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v,$$

(a) Desarrollar la entropía s_L de la mitad izquierda en serie de Taylor en el entorno del valor de equilibrio $S_{\text{máx}}/2$, hasta el término elevado al cuadrado. Hacer lo mismo para s_R .

(b) Demostrar que

$$\delta S_{v,v} = s_L + s_R - S_{\text{máx}} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_v (\delta u)^2.$$

(c) Demostrar que $C_v > 0$, condición de estabilidad térmica.

14.8. (a) Demostrar que la función de Helmholtz molar de un gas ideal es

$$f = u_0 - T \int \frac{c_v}{T^2} dT - Ts_0 - RT \ln v.$$

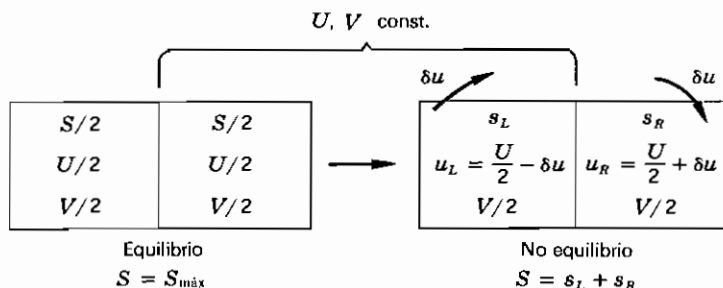


Figura P14.1.

- (b) Demostrar que la función de Helmholtz de una mezcla de gases ideales inertes es

$$F = \sum n_k (f_k + RT \ln x_k).$$

- (c) Demostrar que la variación de la función de Helmholtz debida a la difusión es

$$F_f - F_i = RT \sum n_k \ln x_k.$$

14.9. Considerar un sistema hidrostático de masa constante, mantenido en equilibrio térmico y mecánico. Sin embargo, no está en equilibrio químico a causa de la posibilidad de reacciones químicas y del transporte de materia entre fases. En estas circunstancias, el sistema experimenta un ciclo irreversible. Demostrar que

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0.$$

14.10. Por medio de las ecuaciones $dG = -S dT + V dP + \sum \mu_k dn_k$ y $G = \sum \mu_k n_k$, demostrar que:

(a) $-S dT + V dP = \sum n_k d\mu_k.$

(b) $-s dT + v dP = \sum x_k d\mu_k.$

14.11. Si la energía interna de una fase se expresa como función de $S, V, n_1, n_2, \dots, n_c$, demostrar que:

(a) $dU = T dS - P dV + \sum \mu_k dn_k$ siendo $\mu_k = (\partial U / \partial n_k)_{S, V, n}$.

(b) $U = TS - PV + \sum \mu_k n_k.$

(c) $-S dT + V dP = \sum n_k d\mu_k.$

14.12. Si la función de Helmholtz de una fase se expresa como función de $T, V, n_1, n_2, \dots, n_c$, demostrar que:

(a) $dF = -S dT - P dV + \sum \mu_k dn_k$ siendo $\mu_k = (\partial F / \partial n_k)_{T, V, n}$.

(b) $F = -PV + \sum \mu_k n_k.$

(c) $-S dT + V dP = \sum n_k d\mu_k.$

14.13. Demostrar que:

(a) $Td\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{U}{T} dT - P dV + \sum \mu_k dn_k.$

(b) $d(PV) = S dT + P dV + \sum n_k d\mu_k.$

14.14. Para un gas ideal en una mezcla de gases ideales, demostrar que

$$d\mu_k = \frac{\mu_k - h_k}{T} dT + v_k dP + RT d \ln x_k.$$

410 APLICACION DE LOS CONCEPTOS BASICOS

14.15. Consideremos una sustancia uniforme de masa variable. Supongamos que en cualquier instante hay n moles de sustancia y que el sistema experimenta un proceso reversible infinitesimal en el que n varía en dn . Para 1 mol cualquiera de sustancia,

$$dq = T ds = du + P dv,$$

y el calor total transferido es $dQ = n dq = nT ds$.

(a) Demostrar que

$$dQ = dU + P dV - h dn,$$

estando U y V referidas al sistema completo, y siendo h la entalpia molar.

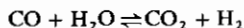
(b) A partir del Problema 14.11a, demostrar que

$$T dS = dU + P dV - g dn.$$

(c) ¿Cómo difiere $T dS$ de dQ ?

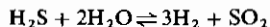
(d) Si T y P permanecen constantes, demostrar que $dQ = 0$, pero $T dS \neq 0$.

14.16. Partiendo de n_0 moles de CO y n_0 moles de H_2O , capaces de experimentar la reacción



en fase gaseosa, construir una tabla de valores de A , v , n y x análoga a la Tabla 14.1.

14.17. Partiendo de n_0 moles de H_2S y $2n_0$ moles de H_2O , capaces de experimentar la reacción

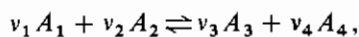


en fase gaseosa, construir una tabla de valores de A , v , n y x análoga a la Tabla 14.1.

REACCIONES DEL GAS IDEAL

15.1. LEY DE ACCION DE MASAS

Se ha demostrado que cuando cuatro sustancias que pueden efectuar la reacción



y que constituyen una fase homogénea a temperatura y presión constantes, alcanzan el equilibrio, se debe satisfacer la ecuación

$$\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 = \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4.$$

Si los constituyentes son gases ideales, los potenciales químicos vienen dados por expresiones del tipo

$$\mu_k = RT(\phi_k + \ln P + \ln x_k),$$

donde ϕ es sólo función de la temperatura. Sustituyendo en la ecuación del equilibrio

$$\begin{aligned} \nu_1(\phi_1 + \ln P + \ln x_1) + \nu_2(\phi_2 + \ln P + \ln x_2) = \\ = \nu_3(\phi_3 + \ln P + \ln x_3) + \nu_4(\phi_4 + \ln P + \ln x_4). \end{aligned}$$

Reagrupando términos, obtenemos

$$v_3 \ln x_3 + v_4 \ln x_4 - v_1 \ln x_1 - v_2 \ln x_2 + \\ + (v_3 + v_4 - v_1 - v_2) \ln P = -(v_3 \phi_3 + v_4 \phi_4 - v_1 \phi_1 - v_2 \phi_2),$$

o

$$\ln \frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}} P^{v_3+v_4-v_1-v_2} = -(v_3 \phi_3 + v_4 \phi_4 - v_1 \phi_1 - v_2 \phi_2).$$

El miembro de la derecha es una cantidad cuyo valor depende solamente de la temperatura. Designándola por $\ln K$, donde K se llama *constante de equilibrio*,

$$\ln K = -(v_3 \phi_3 + v_4 \phi_4 - v_1 \phi_1 - v_2 \phi_2), \quad (15-1)$$

obtenemos finalmente

$$\left(\frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_e} P^{v_3+v_4-v_1-v_2} = K. \quad (15-2)$$

Esta forma de ecuación de la reacción en el equilibrio fue presentada por primera vez en 1863 por dos químicos noruegos, Guldberg y Waage. Por alguna razón desconocida, se denomina *ley de acción de masas*, nombre impropio pero inocuo. La fracción que comprende los valores de x en el equilibrio es una función del valor de ε del equilibrio —es decir, de ε_e — y, por tanto, la ley de la acción de masas es una relación entre ε_e , P y T .

Es obvio que si hay más de dos constituyentes iniciales y dos constituyentes finales, la ley de acción de masas se convierte en

$$\left(\frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4} \cdots}{x_1^{v_1} x_2^{v_2} \cdots} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_e} P^{v_3+v_4+\cdots-v_1-v_2-\cdots} = K,$$

siendo K

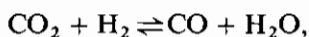
$$\ln K = -(v_3 \phi_3 + v_4 \phi_4 + \cdots - v_1 \phi_1 - v_2 \phi_2 - \cdots).$$

15.2. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Se ha señalado ya que una mezcla de hidrógeno y oxígeno permanece indefinidamente sin reaccionar a la presión atmosférica y a la temperatura ambiente. Sin embargo, si se aumenta considerablemente la temperatura, se forma vapor de agua y se llega rápidamente a un equilibrio. Si entonces la mezcla se enfría súbitamente, para no perturbar el equilibrio, un análisis de la

composición de la mezcla da los valores de las fracciones molares que corresponden al equilibrio a temperatura elevada. El equilibrio se ha «congelado». Algunas veces se usa un método de flujo. Los gases reaccionantes se mezclan en proporción conocida a baja temperatura y se hace fluir lentamente la mezcla a través de un largo tubo de reacción a la temperatura deseada. Los gases permanecen a esta temperatura el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. Después se deja fluir la mezcla a través de un capilar donde se enfría bruscamente. Después se miden las fracciones molares por los métodos de análisis químico.

Es una consecuencia de la ley de acción de masas que la constante de equilibrio a una temperatura dada es independiente de las cantidades de productos que se hayan mezclado inicialmente. Por ejemplo, en el caso de la reacción del «gas de agua»,



la ley de acción de masas requiere que en el equilibrio

$$\frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}} p^{1+1-1-1} = K,$$

$$\text{o} \quad \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}} = \text{const.}$$

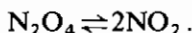
a temperatura constante, con independencia de las condiciones iniciales. Para condiciones que impliquen cantidades iniciales arbitrarias de CO_2 y H_2 y manteniendo la temperatura constante a 1259 K, los valores del equilibrio de las fracciones molares se dan en la Tabla 15.1, donde se puede ver que K es casi constante.

La reacción del gas de agua es un ejemplo de una reacción que no implica ningún cambio en el número total de moles. Si esta reacción se efectuase a temperatura y presión constantes no habría cambio de volumen. Sin embargo, hay muchas reacciones en que varía el número total de moles. En

Tabla 15.1. Datos del equilibrio correspondiente a la reacción del gas de agua ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ a 1259 K)

Mezcla inicial		Mezcla en equilibrio			$K = \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}}$
x_{CO_2}	x_{H_2}	x_{CO_2}	$x_{\text{CO}} = x_{\text{H}_2\text{O}}$	x_{H_2}	
0.101	0.899	0.0069	0.094	0.805	1.60
0.310	0.699	0.0715	0.2296	0.4693	1.58
0.491	0.509	0.2122	0.2790	0.2295	1.60
0.609	0.391	0.3443	0.2645	0.1267	1.60
0.703	0.297	0.4750	0.2282	0.0685	1.60

tales casos es posible medir el valor del grado de reacción en el equilibrio midiendo simplemente el volumen (o la densidad) de la mezcla en equilibrio. Si se conoce ε_e , se puede calcular la constante de equilibrio. Como ejemplo de este procedimiento, consideremos la disociación del tetróxido de nitrógeno según la ecuación



Si empezamos con n_0 moles de N_2O_4 a la temperatura T y presión P , el volumen inicial viene expresado por

$$V_0 = n_0 \frac{RT}{P}.$$

Si V_e significa el volumen en el equilibrio, permaneciendo constantes la temperatura y la presión, entonces

$$V_e = [n_0(1 - \varepsilon_e) + 2n_0 \varepsilon_e] \frac{RT}{P},$$

donde ε_e es el valor del grado de disociación en el equilibrio. Esto se puede escribir como

$$V_e = (1 + \varepsilon_e)V_0,$$

o sea,

$$\varepsilon_e = \frac{V_e}{V_0} - 1.$$

Ya que la densidad ρ es inversamente proporcional al volumen, obtenemos finalmente

$$\varepsilon_e = \frac{\rho_0}{\rho_e} - 1.$$

Ahora bien, en el equilibrio,

$$x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_0(1 - \varepsilon_e)}{n_0(1 + \varepsilon_e)} \quad \text{y} \quad x_{\text{NO}_2} = \frac{2n_0 \varepsilon_e}{n_0(1 + \varepsilon_e)};$$

por tanto, la ley de la acción de masas se expresa

$$\frac{[2\varepsilon_e/(1 + \varepsilon_e)]^2}{(1 - \varepsilon_e)/(1 + \varepsilon_e)} P = K,$$

o sea,

$$\frac{4\varepsilon_e^2}{1 - \varepsilon_e^2} P = K.$$

Tabla 15.2. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

Temp., K	P, atm	ρ_0 , kg/m ³	ρ_e , kg/m ³	$\epsilon_e = \frac{\rho_0}{\rho_e} - 1$	$K = \frac{4\epsilon_e^2}{1 - \epsilon_e^2} P$, atm
323	0.124	1.093	0.615	0.777	0.756
	0.241	1.093	0.651	0.679	0.825
	0.655	1.093	0.737	0.483	0.797

La presión se mide usualmente en atmósferas, a pesar de que la «atmósfera» no sea una unidad SI. En la Tabla 15.2 se dan datos numéricos para esta reacción, en la que se ve que a temperatura constante de 323 K la constante de equilibrio permanece casi constante para tres valores distintos de la presión.

Existen muchos otros métodos para medir las constantes de equilibrio. Para una información más completa acerca de esta rama importante de la físico-química, el estudiante debe consultar tratados más avanzados.

15.3. CALOR DE REACCION

La constante de equilibrio se define por la ecuación

$$\ln K = -(v_3\phi_3 + v_4\phi_4 - v_1\phi_1 - v_2\phi_2).$$

Derivando $\ln K$ respecto a T , obtenemos

$$\frac{d}{dT} \ln K = -\left(v_3 \frac{d\phi_3}{dT} + v_4 \frac{d\phi_4}{dT} - v_1 \frac{d\phi_1}{dT} - v_2 \frac{d\phi_2}{dT}\right).$$

Dado que

$$\phi = \frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{c_P dT}{T^2} - \frac{s_0}{R},$$

tenemos

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dT} &= -\frac{h_0}{RT^2} - \frac{\int c_P dT}{RT^2} \\ &= -\frac{1}{RT^2} \left(h_0 + \int c_P dT \right), \end{aligned}$$

y

$$\frac{d\phi}{dT} = -\frac{h}{RT^2}. \quad (15-3)$$

Por tanto, $\frac{d}{dT} \ln K = \frac{1}{RT^2} (v_3 h_3 + v_4 h_4 - v_1 h_1 - v_2 h_2)$,

donde todas las h se refieren a la misma temperatura T y a la misma presión P . El término de la derecha tiene una interpretación sencilla. Si v_1 moles de

A_1 y v_2 moles de A_2 se convierten a presión y temperatura constantes en v_3 moles de A_3 y v_4 moles de A_4 , el calor transferido será igual a la entalpía final $v_3 h_3 + v_4 h_4$ menos la entalpía inicial $v_1 h_1 + v_2 h_2$. Llamando a esto *calor de reacción* ΔH , tenemos

$$\Delta H = v_3 h_3 + v_4 h_4 - v_1 h_1 - v_2 h_2, \quad (15-4)$$

y

$$\boxed{\frac{d}{dT} \ln K = \frac{\Delta H}{RT^2}} \quad (15-5)$$

La ecuación anterior, llamada *isóbara de van't Hoff*, es una de las ecuaciones más importantes de la termodinámica química.

Volviendo a escribir la ecuación como

$$\frac{d \ln K}{dT/T^2} = \frac{\Delta H}{R},$$

o

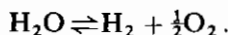
$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R},$$

obtenemos

$$\Delta H = -2.30R \frac{d \log K}{d(1/T)}. \quad (15-6)$$

La isóbara de van't Hoff permite calcular el calor de reacción a cualquier temperatura deseada, o dentro de un intervalo de temperaturas deseado, una vez se conoce la variación de la constante de equilibrio con la temperatura. La pendiente de la curva que se obtiene representando $\log K$ frente a $1/T$, multiplicada por $2.30R$, es el calor de reacción a la temperatura correspondiente al punto escogido. Por regla general, $\log K$ solamente se puede medir dentro de un pequeño intervalo de temperaturas, en cuyo caso la curva es usualmente una línea recta.

Como ejemplo de este procedimiento, consideremos la disociación del vapor de agua según la reacción



Empezando con n_0 moles de vapor de agua y sin hidrógeno ni oxígeno, la fracción molar correspondiente a cualquier valor ε del grado de disociación se indica en la Tabla 14.1. En el equilibrio

$$\left(\frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1}} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_e} P^{v_3+v_4-v_1} = K,$$

$$o \quad \frac{\frac{\varepsilon_e}{1 + \varepsilon_e/2} \left(\frac{\varepsilon_e/2}{1 + \varepsilon_e/2} \right)^{1/2}}{\frac{1 - \varepsilon_e}{1 + \varepsilon_e/2}} P^{1/2} = K,$$

$$o \quad \frac{\varepsilon_e^{3/2}}{(2 + \varepsilon_e)^{1/2}(1 - \varepsilon_e)} P^{1/2} = K.$$

Cuando ε_0 es mucho menor que la unidad, la ecuación se reduce a

$$K = \sqrt{\frac{\varepsilon_e^3 P}{2}}.$$

En la Tabla 15.3 se dan valores experimentales de ε_e a varias temperaturas y presión atmosférica constante, juntamente con los correspondientes valores de K , $\log K$ y $1/T$. El gráfico de $\log K$ frente a $1/T$ se ilustra en la Figura 15.1, donde se ve que los puntos están en una línea recta con una pendiente igual a $-13\,100$. Por tanto, de esto se sigue que el calor de disociación a la temperatura media de unos 1900 K es igual a

$$\begin{aligned} \Delta H &= -2.30R \times -13\,100 \\ &= 250 \text{ kJ/mol.} \end{aligned}$$

Es difícil medir el calor de reacción correctamente por un método calorimétrico directo. La mayoría de calores de reacción se obtienen con la ayuda de la isóbara de van't Hoff o por medio de una pila reversible. En unos pocos casos en que es posible medir la constante de equilibrio en un amplio margen de temperaturas, se halla que el gráfico de $\log K$ frente a $1/T$ tiene una pendiente variable, lo que indica que el calor de reacción depende de la

Tabla 15.3. $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 (P = 1 \text{ atm})$

Temp., K	ε_e (medido)	$K = \frac{\varepsilon_e^{3/2} P^{1/2}}{(2 + \varepsilon_e)^{1/2}(1 - \varepsilon_e)},$ (atm) ^{1/2}	Log K	$\frac{1}{T}$
1500	1.97×10^{-4}	1.95×10^{-6}	-5.71	6.67×10^{-4}
1561	3.4×10^{-4}	4.48×10^{-5}	-5.36	6.41×10^{-4}
1705	1.2×10^{-3}	2.95×10^{-5}	-4.53	5.87×10^{-4}
2155	1.2×10^{-2}	9.0×10^{-4}	-3.05	4.64×10^{-4}
2257	1.77×10^{-2}	1.67×10^{-3}	-2.78	4.43×10^{-4}
2300	2.6×10^{-2}	2.95×10^{-3}	-2.53	4.35×10^{-4}

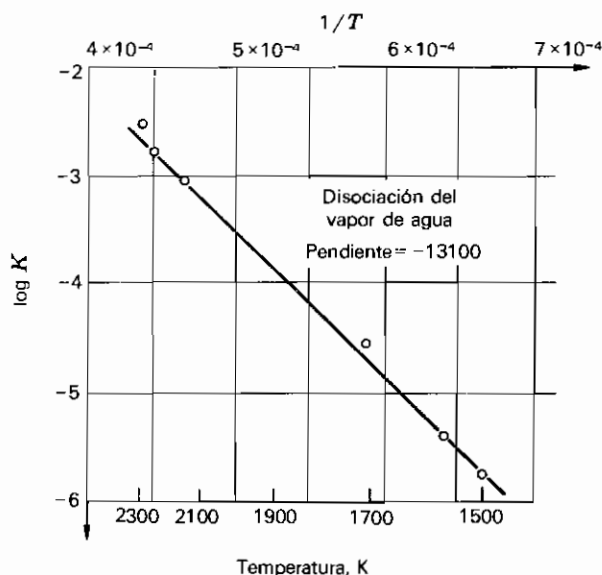


Figura 15.1. Gráfica de $\log K$ en función de $1/T$ para la disociación del vapor de agua.

temperatura. Sin embargo, en la mayoría de los casos es imposible obtener este gráfico, ya que a bajas temperaturas la reacción no ocurre y si lo hace el valor del grado de reacción en el equilibrio es demasiado pequeño para ser medido. Así, en el caso de la disociación del vapor de agua a la temperatura ambiente y a presión atmosférica es de alrededor de 10^{-27} , lo que significa que bajo estas condiciones no se disocia ni una molécula de agua.

Para obtener el calor de reacción a cualquier temperatura deseada, es necesario conocer la variación con la temperatura de las capacidades caloríficas de todos los gases que reaccionan. Dado que

$$\Delta H = v_3 h_3 + v_4 h_4 - v_1 h_1 - v_2 h_2$$

$$y \quad h = h_0 + \int c_p dT,$$

entonces

$$\Delta H = v_3 h_{03} + v_4 h_{04} - v_1 h_{01} - v_2 h_{02} + \int (v_3 c_{p3} + v_4 c_{p4} - v_1 c_{p1} - v_2 c_{p2}) dT.$$

Designando la parte constante por ΔH_0 :

$$\Delta H_0 = v_3 h_{03} + v_4 h_{04} - v_1 h_{01} - v_2 h_{02}, \quad (15-7)$$

y definiendo

$$\Delta C_p = v_3 c_{p3} + v_4 c_{p4} - v_1 c_{p1} - v_2 c_{p2}, \quad (15-8)$$

obtenemos

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT. \quad (15-9)$$

La integral se puede determinar sustituyendo c_p por la ecuación empírica que expresa su dependencia de la temperatura. ΔH_0 se puede calcular si se conoce ΔH a una temperatura, y se puede usar la ecuación para conocer ΔH a cualquier temperatura.

15.4. ECUACION DE NERNST

La constante de equilibrio se define por la ecuación

$$\ln K = -(v_3 \phi_3 + v_4 \phi_4 - v_1 \phi_1 - v_2 \phi_2),$$

siendo

$$\phi = \frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{c_p dT}{T^2} dT - \frac{s_0}{R}.$$

Por tanto, tenemos,

$$\begin{aligned} \ln K = & -\frac{1}{RT} (v_3 h_{03} + v_4 h_{04} - v_1 h_{01} - v_2 h_{02}) + \\ & + \frac{1}{R} \int \frac{(v_3 c_{p3} + v_4 c_{p4} - v_1 c_{p1} - v_2 c_{p2}) dT}{T^2} dT + \\ & + \frac{1}{R} (v_3 s_{03} + v_4 s_{04} - v_1 s_{01} - v_2 s_{02}). \end{aligned}$$

Definiendo $\Delta S_0 = v_3 s_{03} + v_4 s_{04} - v_1 s_{01} - v_2 s_{02},$

la ecuación se convierte en

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{\Delta C_p dT}{T^2} dT + \frac{\Delta S_0}{R}, \quad (15-10)$$

que se conoce como *ecuación de Nernst*.

Una aplicación interesante de la ecuación de Nernst fue la realizada por Megh Nad Saha para determinar la ionización térmica de un gas monoatómico. Si se calienta un gas monoatómico a una temperatura suficientemente alta se origina una cierta ionización, y los átomos, iones y electrones se pueden considerar como una mezcla de tres gases ideales monoatómicos que experimentan la reacción

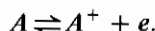


Tabla 15.4. $A \rightleftharpoons A^+ + e$

A	ν	n	x
$A_1 = A$	$\nu_1 = 1$	$n_1 = n_0(1 - \epsilon_e)$	$x_1 = \frac{1 - \epsilon_e}{1 + \epsilon_e}$
$A_3 = A^+$	$\nu_3 = 1$	$n_3 = n_0 \epsilon_e$	$x_3 = \frac{\epsilon_e}{1 + \epsilon_e}$
$A_4 = e$	$\nu_4 = 1$	$n_4 = n_0 \epsilon_0$	$x_4 = \frac{\epsilon_e}{1 + \epsilon_e}$
	$\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 = 1$	$\sum n = n_0(1 + \epsilon_e)$	

Empezando con n_0 moles de átomos solamente, la situación en el equilibrio se muestra en la Tabla 15.4. Para esta reacción,

$$\begin{aligned} \ln K &= \ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}} P^{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1} \\ &= \ln \frac{[\epsilon_e/(1 + \epsilon_e)][\epsilon_e/(1 + \epsilon_e)]}{(1 - \epsilon_e)/(1 + \epsilon_e)} P, \end{aligned}$$

o sea,
$$\ln K = \ln \frac{\epsilon_e^2}{1 - \epsilon_e^2} P.$$

ΔH_0 es la cantidad de energía necesaria para ionizar 1 mol de átomos. Si designamos por E el potencial de ionización del átomo en voltios, entonces $\Delta H_0 = N_F E$, donde N_F es la constante de Faraday. Como que los tres gases son monoatómicos, cada c_p es igual a $\frac{5}{2}R$. Por tanto, $\Delta C_p = \frac{5}{2}R$, y

$$\frac{1}{R} \int \frac{\Delta C_p dT}{T^2} dT = \frac{5}{2} \ln T.$$

Hagamos

$$\frac{\Delta S_0}{R} = \ln B.$$

Introduciendo estos resultados en la ecuación de Nernst, obtenemos

$$\ln \frac{\epsilon_e^2}{1 - \epsilon_e^2} P = -\frac{N_F E}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \ln B.$$

Expresando P en atmósferas, pasando a logaritmos vulgares e introduciendo el valor de B de la mecánica estadística, Saha obtuvo finalmente la fórmula

$$\log \frac{\varepsilon_e^2}{1 - \varepsilon_e^2} P(\text{atm}) = -(5050 \text{ K/V}) \frac{E}{T} + \frac{5}{2} \log T + \log \frac{\omega_i \omega_e}{\omega_a} - 6.491, \quad (15-11)$$

donde ω_1 , ω_2 y ω_a son constantes que se refieren al ion, al electrón y al átomo, respectivamente.

Para aplicar la ecuación de Saha a un problema específico, es necesario conocer el potencial de ionización y las ω . Una discusión completa de estas magnitudes está fuera de los fines de este libro. En la Tabla 15.5 se da una lista de valores de estas constantes para unos pocos elementos. La constante ω para un electrón es 2.

Saha aplicó esta ecuación para determinar la temperatura de la atmósfera estelar. El espectro de una estrella contiene líneas que proceden de átomos (*líneas de arco*) y también otras que proceden de iones (*líneas de chispa*). La comparación de la intensidad de una línea de chispa con la de una línea de arco, ambas referidas al mismo elemento, da un valor del grado de ionización ε_0 . Considerando la estrella como una esfera de gas ideal, es posible obtener una estimación de la presión de una atmósfera estelar. Dado que todas las demás cantidades son conocidas, se puede calcular la temperatura.

15.5. AFINIDAD

Como se indicó en la Sección 14.5, la función de Gibbs molar de un gas ideal a la temperatura T y presión P es igual a

$$g = RT(\phi + \ln P).$$

Si tenemos cuatro gases que pueden reaccionar según



Tabla 15.5. Valores de E y ω

Elemento	E , V	ω_a	ω_i
Na	5.12	2	1
Cs	3.87	2	1
Ca	6.09	1	2
Cd	8.96	1	2
Zn	9.36	1	2
Tl	6.07	2	1

definimos la cantidad $\sum v_g$ por la expresión

$$\sum v_g = v_3 g_3 + v_4 g_4 - v_1 g_1 - v_2 g_2, \quad (15-12)$$

donde las g se refieren a los gases completamente separados a las T y P . Hay que subrayar que $\sum v_g$ se define en términos de funciones de Gibbs particulares de cada gas, no en términos de la mezcla. La relación entre $\sum v_g$ y el comportamiento de los gases cuando se mezclan se ve introduciendo los valores de g . Así,

$$\sum v_g = RT(v_3 \phi_3 + v_4 \phi_4 - v_1 \phi_1 - v_2 \phi_2) + RT \ln P^{v_3+v_4-v_1-v_2}.$$

Pero $\ln K = -(v_3 \phi_3 + v_4 \phi_4 - v_1 \phi_1 - v_2 \phi_2);$

por tanto, $\sum v_g = -RT \ln K + RT \ln P^{v_3+v_4-v_1-v_2}. \quad (15-13)$

El lector recordará que K contiene el factor P elevado a la potencia $(v_3 + v_4 - v_1 - v_2)$. Se deduce así que se puede satisfacer la ecuación anterior cuando se miden ambas P con las mismas unidades, cualesquiera que sean éstas. Si expresamos P en atmósferas como es usual y calculamos $\sum v_g$ cuando cada gas está a la presión de 1 atm, desaparece el segundo término de la derecha. Bajo estas condiciones, $\sum v_g$ se expresa por $\sum (v_g)^\circ$. Por tanto,

$$\boxed{\sum (v_g)^\circ = -RT \ln K.} \quad (15-14)$$

Imaginemos que v_1 moles de A_1 y v_2 moles de A_2 se mezclan a temperatura T y presión P y que ocurre la reacción química, formando los componentes A_3 y A_4 . En cualquier instante, cuando el grado de reacción es ε , la función de Gibbs de la mezcla es

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \mu_4 n_4,$$

siendo $n_1 = v_1(1 - \varepsilon), \quad n_3 = v_3 \varepsilon,$

$$n_2 = v_2(1 - \varepsilon), \quad n_4 = v_4 \varepsilon,$$

y cada potencial químico es una función de T , P y ε . De esto se deduce que G es función de T , P y ε ; por tanto, a T y P constantes, G es solamente función de ε . El gráfico de G respecto a ε tiene una forma parecida a la representada en la Figura 15.2.

En el punto de equilibrio cuando $\varepsilon = \varepsilon_e$, la curva tiene un mínimo en el que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right)_{T, P} = 0 \quad (\text{en } \varepsilon = \varepsilon_e).$$

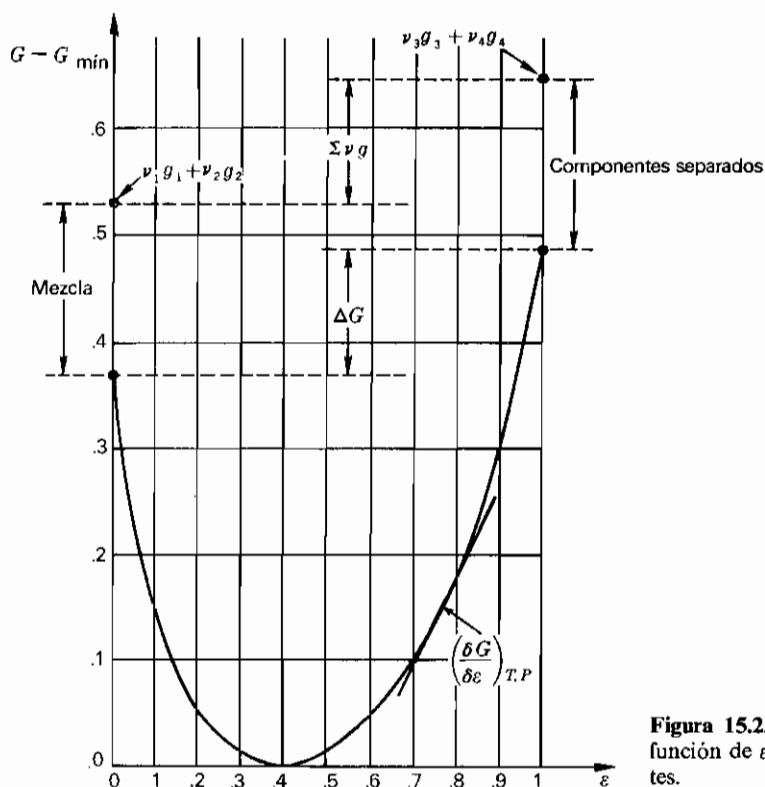


Figura 15.2. Gráfica de G en función de ε a T y P constantes.

Las pendientes de la curva en los puntos $\varepsilon=0$ y $\varepsilon=1$ se pueden calcular de la ecuación deducida en la Sección 14.13, es decir,

$$dG_{T,P} = (n_0 + n'_0)(v_3 \mu_3 + v_4 \mu_4 - v_1 \mu_1 - v_2 \mu_2) d\varepsilon,$$

que en este caso se convierte en

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = v_3 \mu_3 + v_4 \mu_4 - v_1 \mu_1 - v_2 \mu_2. \quad (15-15)$$

Dado que $\mu_k = RT(\phi_k + \ln P + \ln x_k)$

y $g_k = RT(\phi_k + \ln P)$,

el potencial químico se puede escribir en la forma

$$\mu_k = g_k + RT \ln x_k.$$

Por tanto,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = v_3 g_3 + v_4 g_4 - v_1 g_1 - v_2 g_2 +$$

$$+ RT(v_3 \ln x_3 + v_4 \ln x_4 - v_1 \ln x_1 - v_2 \ln x_2),$$

o sea,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = \sum v g + RT \ln \frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}}. \quad (15-16)$$

Hay que tener en cuenta que las x en esta ecuación no son valores de equilibrio, sino que corresponden a *cualquier* ε . Ahora bien, cuando $\varepsilon=0$, no existen componentes finales y, por tanto, tanto x_3 como x_4 son cero. Por tanto,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = -\infty \quad (\text{en } \varepsilon = 0).$$

Por otra parte, cuando $\varepsilon=1$, no hay componentes iniciales y, por tanto, x_1 y x_2 son cero. De ahí,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = +\infty \quad (\text{en } \varepsilon = 1).$$

El gráfico de la Figura 15.2 tiene estas propiedades.

Consideremos el punto $\varepsilon = \frac{1}{2}$, en donde hay $v_1/2$ moles de A_1 , $v_2/2$ moles de A_2 , $v_3/2$ moles de A_3 y $v_4/2$ moles de A_4 . En este punto los componentes están presentes en proporción a sus coeficientes estequiométricos y las fracciones molares son

$$x_1 = \frac{v_1}{\sum v}, \quad x_3 = \frac{v_3}{\sum v},$$

$$x_2 = \frac{v_2}{\sum v}, \quad x_4 = \frac{v_4}{\sum v}.$$

La pendiente de la curva en este punto indica si la mezcla se halla o no en equilibrio. Si la pendiente es positiva, el punto de equilibrio está a la izquierda; es decir, cuando se mezclen los componentes iniciales y los finales, habrá una tendencia a que la reacción transcurra hacia la izquierda, ocasionando la formación de componentes iniciales. Inversamente, cuando la pendiente de la curva en $\varepsilon = \frac{1}{2}$ es negativa, el punto de equilibrio está hacia la derecha; o sea, que cuando se mezclan componentes iniciales y finales, habrá una tendencia a que la reacción transcurra hacia la derecha, ocasionando la formación de componentes finales. Finalmente, si la pendiente es cero, la mezcla de los componentes finales e iniciales está en equilibrio sin tendencia alguna a que la reacción ocurra en un sentido determinado.

Se ve, por tanto, que el *signo* de la pendiente de la curva $G\varepsilon$ en $\varepsilon = \frac{1}{2}$ es una indicación del comportamiento de un sistema formado por los componentes iniciales y finales mezclados en proporción a sus coeficientes estequiométricos. Además, es obvio que el valor de esta pendiente es una medida del alejamiento o proximidad al equilibrio de tal mezcla. Llamaremos a la pendiente de la curva $G\varepsilon$ en el punto $\varepsilon = \frac{1}{2}$ *afinidad* de la reacción, y es igual a

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P}(\varepsilon = \frac{1}{2}) = \sum v_g + RT \ln \frac{(v_3/\sum v)^{v_3}(v_4/\sum v)^{v_4}}{(v_1/\sum v)^{v_1}(v_2/\sum v)^{v_2}}. \quad (15-17)$$

Esta ecuación se cumple para todas las temperaturas y presiones. Elijamos $T=298$ K y $P=1$ atm. El último término de la derecha es constante para cada reacción. Cuando todas las v son la unidad, el término es cero. En general, su valor es mucho menor que $\sum (vg)_{298}^\circ$. Por tanto, $\sum (vg)_{298}^\circ$ tiene mayor efecto sobre la cantidad $\partial G/\partial \varepsilon$ que el otro término. Por consiguiente, podemos escribir

$$\boxed{\left[\begin{array}{c} \varepsilon = \frac{1}{2} \\ \frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \\ T = 298 \text{ K} \\ P = 1 \text{ atm} \end{array}\right]} \sim \sum (vg)_{298}^\circ. \quad (15-18)$$

Por tanto, la magnitud $\sum (vg)_{298}^\circ$ es una indicación de la dirección y extensión con que una reacción transcurrirá a esta temperatura. Por ejemplo, $\sum (vg)_{298}^\circ$ para la reacción del vapor de agua es un número positivo grande, lo que significa que el punto de equilibrio está muy lejos hacia la izquierda de $\varepsilon = \frac{1}{2}$ y, por tanto, ε es muy pequeño. Por otra parte, $\sum (vg)_{298}^\circ$ es un número negativo grande para la reacción $\text{NO} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$; por tanto, el equilibrio está muy a la derecha de $\varepsilon = \frac{1}{2}$ y ε_e es casi la unidad.

15.6. DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO

El valor del grado de reacción en el equilibrio se obtuvo haciendo $(\partial G/\partial \varepsilon)_{T,P}$ igual a cero. Sin embargo, esta es la condición tanto de que G sea máxima como mínima. Para verificar que G es mínima, es necesario demostrar que $(\partial^2 G/\partial \varepsilon^2)_{T,P}$ es positivo en el punto de equilibrio. Para una mezcla de cantidades arbitrarias de cuatro gases ideales químicamente activos, tenemos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = (n_0 + n'_0) \left(\sum v_g + RT \ln \frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}} \right)$$

para todos los valores de ε . Dado que $\sum v_g$ es una función de T y P solamente,

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{T,P} = (n_0 + n'_0) RT \frac{d}{d\varepsilon} \ln \frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}}. \quad (15-19)$$

El miembro de la derecha de esta ecuación se puede calcular fácilmente para cualquier valor de ε (los detalles de este cálculo constituyen el Problema 15.14a) y se encuentra que

$$\frac{d}{d\varepsilon} \ln \frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}} = \frac{n_0 + n'_0}{\sum n_k} \left[\frac{v_1^2}{x_1} + \frac{v_2^2}{x_2} + \frac{v_3^2}{x_3} + \frac{v_4^2}{x_4} - (\Delta v)^2 \right], \quad (15-20)$$

siendo $\Delta v = v_3 + v_4 - v_1 - v_2$. Se puede probar rigurosamente que la expresión entre corchetes es positiva para todos los valores de v y x . La demostración, sin embargo, es laboriosa. Si no tratamos de hacer un estudio completamente general, sino que elegimos como condiciones de partida $n_0 v_1$ moles de A_1 y $n_0 v_2$ moles de A_2 , sin ninguna cantidad de A_3 ni A_4 , entonces la ecuación precedente se reduce a la forma simple siguiente (este cálculo constituye el Problema 15.14b):

$$\frac{d}{d\varepsilon} \ln \frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}} = \frac{n_0}{\sum n_k} \frac{(v_1 + v_2)(v_3 + v_4)}{\varepsilon(1 - \varepsilon)}. \quad (15-21)$$

Dado que el miembro de la derecha de esta ecuación siempre es positivo para todos los valores de v y todos los valores de ε , se deduce que $(\partial G^2 / \partial \varepsilon^2)_{T,P}$ es siempre positivo; por tanto, cuando $\varepsilon = \varepsilon_e$, G es un mínimo y no un máximo. Se verá que esto es muy importante en la determinación del desplazamiento del equilibrio cuando se varían la temperatura o la presión.

Consideremos primero el efecto sobre el grado de reacción en el equilibrio de un cambio de temperatura a presión constante. Sabemos que en el equilibrio la ley de acción de masas proporciona una relación entre T , ε_e y P , que se puede escribir en la forma

$$\ln K = \ln \left(\frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_e} + (v_3 + v_4 - v_1 - v_2) \ln P,$$

donde $\ln K$ es una función de T solamente y el primer término de la derecha es sólo una función de ε_e . Ahora bien,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial \ln K} \right)_P \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P \\ &= \frac{(d \ln K) / dT}{(\partial \ln K / \partial \varepsilon_e)_P}. \end{aligned}$$

Usando la isóbara de van't Hoff para calcular el numerador y la ley de acción de masas para calcular el denominador, tenemos

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2 d[\ln(x_3^{v_3} x_4^{v_4} / x_1^{v_1} x_2^{v_2})] / d\varepsilon_e}. \quad (15-22)$$

Puesto que ya hemos mencionado que el denominador de la derecha es positivo, se deduce que el signo de $(\partial \varepsilon_e / \partial T)_P$ viene determinado por el signo de ΔH . Por tanto, *un aumento de la temperatura a presión constante causa un cambio en el valor de equilibrio del grado de reacción, en el sentido en que se absorbe el calor de reacción.*

Para determinar el efecto de un cambio de presión a temperatura constante, escribimos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial P} \right)_T &= - \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial \ln K} \right)_P \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_{\varepsilon_e} \\ &= - \frac{(\partial \ln K / \partial P)_{\varepsilon_e}}{(\partial \ln K / \partial \varepsilon_e)_P} \end{aligned}$$

Usando la ley de acción de masas para calcular tanto el numerador como el denominador, tenemos

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial P} \right)_T = - \frac{v_3 + v_4 - v_1 - v_2}{P d[\ln(x_3^{v_3} x_4^{v_4} / x_1^{v_1} x_2^{v_2})] / d\varepsilon_e} \quad (15-23)$$

El numerador de la derecha es proporcional al cambio del número de moles de los componentes a medida que la reacción procede hacia la derecha. Si es positivo, esto significa que el volumen aumenta a P y T constantes. Por tanto, *un aumento de presión a temperatura constante causa un cambio del valor de equilibrio del grado de reacción, en el sentido en que tiene lugar una disminución del volumen.*

15.7. CAPACIDAD CALORIFICA DE LOS GASES REACCIONANTES EN EQUILIBRIO

Consideremos, como es usual, una mezcla de cantidades arbitrarias de cuatro gases ideales que puedan reaccionar según



En el equilibrio, la entalpía de la mezcla es

$$H = \sum n_k h_k,$$

siendo

$$\begin{aligned} n_1 &= (n_0 + n'_0)v_1(1 - \varepsilon_e), & n_3 &= (n_0 + n'_0)v_3 \varepsilon_e, \\ n_2 &= (n_0 + n'_0)v_2(1 - \varepsilon_e) + N_2, & n_4 &= (n_0 + n'_0)v_4 \varepsilon_e + N_4, \end{aligned}$$

y ε_e es el valor de equilibrio del grado de reacción. Supongamos que se produce un cambio infinitesimal de temperatura a *presión constante* de tal manera que se mantiene el equilibrio. Entonces ε_e cambiará al valor $\varepsilon_e + d\varepsilon_e$ y la entalpía variará en la cantidad

$$dH_P = \sum n_k dh_k + \sum h_k dn_k.$$

Dado que $dh_k = c_{pk} dT$ y $dn_k = \pm(n_0 + n'_0)v_k d\varepsilon_e$,

$$dH_P = \sum n_k c_{pk} dT + (n_0 + n'_0)(v_3 h_3 + v_4 h_4 - v_1 h_1 - v_2 h_2) d\varepsilon_e,$$

y la capacidad calorífica de la mezcla gaseosa reaccionante es

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \sum n_k c_{pk} + (n_0 + n'_0) \Delta H \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T} \right)_P.$$

De la sección precedente,

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2 d[\ln(x_3^{v_3} x_4^{v_4} / x_1^{v_1} x_2^{v_2})] / d\varepsilon_e};$$

por tanto,

$$C_P = \sum n_k c_{pk} + (n_0 + n'_0) \frac{(\Delta H)^2}{RT^2 d[\ln(x_3^{v_3} x_4^{v_4} / x_1^{v_1} x_2^{v_2})] / d\varepsilon_e}. \quad (15-24)$$

Como ejemplo, consideremos el equilibrio de la mezcla vapor de H_2O , H_2 y O_2 producido por la disociación de 1 mol de H_2O a 1 atm y 1900 K. Tenemos

$$n_0 = 1, \quad n'_0 = 0, \quad \Delta H = 250 \text{ kJ/mol}, \quad R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}, \quad \varepsilon_e = 3.2 \times 10^{-3}, \\ \sum n_k = n_0(1 + \varepsilon_e/2), \quad v_1 = 1, \quad v_2 = 0, \quad v_3 = 1, \quad v_4 = \frac{1}{2}, \quad \text{y}$$

$$\frac{d}{d\varepsilon_e} \ln \frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}} = \frac{n_0}{\sum n_k} \frac{(v_1 + v_2)(v_3 + v_4)}{\varepsilon_e(1 - \varepsilon_e)}.$$

Por consiguiente,

$$\begin{aligned} C_P - \sum n_k c_{pk} &= \frac{(\Delta H)^2 (1 + \varepsilon_e/2) \varepsilon_e (1 - \varepsilon_e)}{RT^2 (v_1 + v_2)(v_3 + v_4)} \\ &= \frac{(250\,000)^2 \times 3.2 \times 10^{-3}}{8.31 \times (1900)^2 \times \frac{3}{2}} \\ &= 4.32 \text{ J/K.} \end{aligned}$$

PROBLEMAS

15.1. Demostrar que la ley de acción de masas se puede escribir

$$\frac{p_3^{\nu_3} p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}} = K,$$

donde las p son los valores de equilibrio de las presiones parciales.

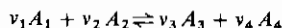
15.2. Si partimos de n_0 moles de NH_3 , que se disocia según la reacción $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2$, demostrar que en el equilibrio

$$K = \frac{\sqrt{27}}{4} \frac{\epsilon_e^2}{1 - \epsilon_e^2} P.$$

15.3. Partiendo de n_0 moles de CO y $3n_0$ moles de H_2 , que reaccionan según la reacción $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, demostrar que en el equilibrio

$$K = \frac{4\epsilon_e^2(2 - \epsilon_e)^2}{27(1 - \epsilon_e)^2 P^2}.$$

15.4. Una mezcla de $n_0 v_1$ de moles de A_1 y $n_0 v_2$ de moles de A_2 a la temperatura T y presión P ocupa un volumen de V_0 . Cuando la reacción



ha alcanzado el equilibrio a las mismas T y P , el volumen es V_e . Demostrar que

$$\epsilon_e = \frac{V_e - V_0}{V_0} \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}.$$

15.5. A 35°C y 1 atm el grado de disociación de N_2O_4 en el equilibrio es 0.27.

(a) Calcular K .

(b) Calcular ϵ_e a la misma temperatura cuando la presión es 100 mm de Hg.

(c) La constante de equilibrio de la disociación de N_2O_4 tiene los valores de 0.664 y de 0.141 a las temperaturas de 318 y 298 K, respectivamente. Calcular el calor de reacción medio dentro de este intervalo de temperatura.

15.6. La constante de equilibrio de la reacción $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ tiene los valores:

Temperatura Kelvin	800	900	1000	1105
Constante de equilibrio	0.0319	0.153	0.540	1.59

Determinar gráficamente el calor medio de disociación.

15.7. Calcular el grado de ionización del vapor de cesio a 10^{-6} atm a las dos temperaturas de 2260 y 2520 K.

15.8. Calcular el valor del grado de ionización del vapor de calcio en la cromosfera solar. La temperatura y presión de la cromosfera solar son aproximadamente 6000 K y 10^{-10} atm, respectivamente.

15.9. (a) Demostrar que

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P.$$

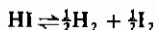
(b) Demostrar que

$$\Delta G = -RT \ln \frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}},$$

cuando las x son los valores de equilibrio.

15.10. Calcular la capacidad calorífica de la mezcla en equilibrio del Problema 15.7 a la temperatura de 2260 K.

15.11. Cuando un mol de HI se disocia según la reacción



a $T=675$ K, $K=0.132$ y $\Delta H=2950$ J/mol. Calcular $(\partial e_e/\partial T)_p$ a esta temperatura.

15.12. Partiendo de v_1 moles de A_1 y v_2 moles de A_2 , demostrar que:

(a) Para cualquier valor de ε

$$G = \varepsilon(v_3 \mu_3 + v_4 \mu_4 - v_1 \mu_1 - v_2 \mu_2) + v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2.$$

(b) En el equilibrio,

$$G(\text{mín}) = v_1 \mu_{1e} + v_2 \mu_{2e},$$

donde el subíndice e designa un valor de equilibrio.

$$(c) \frac{G - G(\text{mín})}{RT} = \varepsilon \left(\ln \frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}} - \ln \frac{x_{3e}^{v_3} x_{4e}^{v_4}}{x_{1e}^{v_1} x_{2e}^{v_2}} \right) + \ln x_{1e}^{v_1} x_{2e}^{v_2}.$$

(d) En $\varepsilon=0$,

$$\frac{G_0 - G(\text{mín})}{RT} = \ln \left(\frac{v_1}{v_1 + v_2} \right)^{v_1} \left(\frac{v_2}{v_1 + v_2} \right)^{v_2} - \ln x_{1e}^{v_1} x_{2e}^{v_2}.$$

(e) En $\varepsilon=1$,

$$\frac{G_1 - G(\text{mín})}{RT} = \ln \left(\frac{v_3}{v_3 + v_4} \right)^{v_3} \left(\frac{v_4}{v_3 + v_4} \right)^{v_4} - \ln x_{3e}^{v_3} x_{4e}^{v_4}.$$

15.13. En el caso de la ionización de un gas monoatómico, demostrar que:

$$(a) \frac{G - G(\text{mín})}{RT} = \varepsilon \left(\ln \frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2} - \ln \frac{\varepsilon_e^2}{1 - \varepsilon_e^2} \right) + \ln \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} - \ln \frac{1 - \varepsilon_e}{1 + \varepsilon_e}.$$

(b) En $\varepsilon=0$,

$$\frac{G_0 - G(\text{mín})}{RT} = - \ln \frac{1 - \varepsilon_e}{1 + \varepsilon_e}.$$

(c) En $\varepsilon=1$,

$$\frac{G_1 - G(\text{mín})}{RT} = \ln \frac{1}{4} - \ln \frac{\varepsilon_e^2}{(1 + \varepsilon_e)^2}.$$

(d) Trazar $[G - G(\text{mín})]/2.30RT$ frente a ε para la ionización del vapor de cesio a 2260 K y 10^{-6} atm usando los resultados del Problema 15.7.

15.14. (a) Probar que para una mezcla de gases ideales reaccionantes,

$$\frac{d}{d\varepsilon} \ln \frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}} = \frac{n_0 + n'_0}{\sum n_k} \frac{1}{\psi},$$

donde

$$\frac{1}{\psi} = \frac{v_1^2}{x_1} + \frac{v_2^2}{x_2} + \frac{v_3^2}{x_3} + \frac{v_4^2}{x_4} - (\Delta v)^2$$

y

$$\Delta v = v_3 + v_4 - v_1 - v_2.$$

(b) Si partimos de $n_0 v_1$ moles de A_1 , $n_0 v_2$ moles de A_2 y ninguno de A_3 ni de A_4 , demostrar que

$$\psi = \frac{\varepsilon(1-\varepsilon)}{(v_1 + v_2)(v_3 + v_4)}.$$

15.15. Demostrar que para una mezcla de gases ideales reaccionantes *en equilibrio*:

$$(a) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{P} - \frac{(n_0 + n'_0)RT(\Delta v)^2}{P^2(d/d\varepsilon_e) \ln(x_3^{v_3} x_4^{v_4}/x_1^{v_1} x_2^{v_2})}.$$

$$(b) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T} + \frac{(n_0 + n'_0) \Delta v \Delta H}{PT(d/d\varepsilon_e) \ln(x_3^{v_3} x_4^{v_4}/x_1^{v_1} x_2^{v_2})}.$$

$$(c) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\varepsilon_e} = -\frac{P \Delta H}{RT^2 \Delta v}.$$

15.16. Demostrar que para una mezcla de gases ideales reaccionantes *en equilibrio*:

$$dS = \sum n_k \left[\sum x_k c_i + \frac{\psi(\Delta H)^2}{RT^2} \right] \frac{dT}{T} - R \sum n_k \left[1 + \frac{\psi \Delta H \Delta v}{RT} \right] \frac{dP}{P}.$$

SISTEMAS HETEROGENEOS**16.1. ECUACIONES TERMODINAMICAS
DE UN SISTEMA HETEROGENEO**

Se demostró en la Sección 14.10 que la función de Gibbs para cualquier fase homogénea, formada por c componentes en equilibrio térmico y mecánico a la temperatura T y presión P , es igual a

$$G = \sum \mu_k n_k,$$

donde cada potencial químico es una función de T , P y de la fracción molar del componente respectivo, y la suma se extiende a todos los componentes. Además, si la fase experimenta un proceso infinitesimal que implique un cambio de temperatura dT , un cambio de presión dP y un cambio en cada una de las n , el cambio consiguiente de la función de Gibbs es igual a

$$dG = -S dT + V dP + \sum \mu_k dn_k.$$

Supongamos que tenemos un sistema heterogéneo de φ fases, todas homogéneas y todas a la temperatura T y presión P uniformes. Señalemos los componentes como de costumbre, por subíndices y las fases por supraíndices. La función total de Gibbs del sistema heterogéneo G es la suma de las funciones de Gibbs de todas las fases; es decir,

$$\begin{aligned}
 G = & \sum \mu_k^{(1)} n_k^{(1)} \text{ para todos los componentes de la fase 1} \\
 & + \sum \mu_k^{(2)} n_k^{(2)} \text{ para todos los componentes de la fase 2} \\
 & \dots\dots\dots (16-1) \\
 & + \sum \mu_k^{(\varphi)} n_k^{(\varphi)} \text{ para todos los componentes de la fase } \varphi
 \end{aligned}$$

Si tiene lugar un proceso infinitesimal en el que *todas* las fases experimentan un cambio de temperatura dT y un cambio de presión dP , entonces el cambio en la función de Gibbs es

$$\begin{aligned}
 dG = & -S^{(1)} dT + V^{(1)} dP + \sum \mu_k^{(1)} dn_k^{(1)} \quad (\text{para la fase 1}) \\
 & -S^{(2)} dT + V^{(2)} dP + \sum \mu_k^{(2)} dn_k^{(2)} \quad (\text{para la fase 2}) \\
 & \dots\dots\dots \\
 & -S^{(\varphi)} dT + V^{(\varphi)} dP + \sum \mu_k^{(\varphi)} dn_k^{(\varphi)} \quad (\text{para la fase } \varphi).
 \end{aligned}$$

Esta ecuación se reduce evidentemente a

$$dG = -S dT + V dP + \sum \mu_k^{(1)} dn_k^{(1)} + \sum \mu_k^{(2)} dn_k^{(2)} + \dots + \sum \mu_k^{(\varphi)} dn_k^{(\varphi)}, \quad (16-2)$$

donde S y V son la entropía y el volumen, respectivamente, de la totalidad del sistema heterogéneo.

El problema del equilibrio de un sistema heterogéneo es obtener una ecuación o un conjunto de ecuaciones entre los μ que sea válido cuando todas las fases estén en equilibrio químico. Si se supone que el sistema tiende hacia el equilibrio a T y P constantes, entonces en el equilibrio G es mínima y el problema puede enunciarse así: *Hacer G mínima a T y P constantes, sometida a cualesquiera condiciones que sean impuestas a las n en virtud de las ligaduras del sistema.* La condición matemática para que G sea mínima a T y P constantes es que

$$dG_{T, P} = 0.$$

Por tanto, la ecuación que se debe satisfacer en el equilibrio es

$$dG_{T, P} = \sum \mu_k^{(1)} dn_k^{(1)} + \sum \mu_k^{(2)} dn_k^{(2)} + \dots + \sum \mu_k^{(\varphi)} dn_k^{(\varphi)} = 0, \quad (16-3)$$

donde las dn no son todas independientes, sino que están relacionadas por las ecuaciones de ligadura.

Volviendo por un momento al sistema tratado en el Capítulo 14 —es decir, una fase que consiste en una mezcla de sustancias químicamente activas— hallamos que las ecuaciones de ligadura eran de una forma tan

simple que por sustitución directa se podría expresar G como función de T , P y solamente otra variable independiente ε y que $dG_{T,P}$ se podría expresar en términos de solamente una diferencial $d\varepsilon$, así:

$$dG_{T,P} = (n_0 + n'_0)(v_3\mu_3 + v_4\mu_4 - v_1\mu_1 - v_2\mu_2) d\varepsilon.$$

En el equilibrio, cuando $dG_{T,P}=0$, se obtenía una sola ecuación, la ecuación del equilibrio.

Sin embargo, en el caso de un sistema heterogéneo, la situación es más complicada. En primer lugar, por regla general hay más de una variable independiente además de T y P . En segundo lugar, las ecuaciones de ligaduras son usualmente de tal naturaleza que es imposible o excesivamente engorroso intentar expresar G por sustitución directa en términos sólo de las variables independientes y dG en términos de diferenciales de estas variables independientes. Finalmente, en lugar de una sola ecuación de equilibrio, puede haber varias, según el tipo de sistema heterogéneo.

Por tanto, nos encontramos con una clase de problema que requiere el uso del método de los multiplicadores de Lagrange.

16.2. REGLA DE LAS FASES SIN REACCION QUIMICA

Consideremos un sistema heterogéneo de c componentes químicos que no se combinan químicamente entre sí. Imaginemos que hay φ fases, cada una de las cuales está en contacto con cada una de las otras de tal manera que no hay impedimentos para transportar cualquier componente de una fase a otra. Supongamos, de momento, que cada componente está presente en todas las fases. Como de costumbre, los componentes se indicarán por subíndices y las fases por supraíndices. Como hemos demostrado antes, la función de Gibbs de la totalidad del sistema heterogéneo es

$$G = \sum_1^c n_k^{(1)} \mu_k^{(1)} + \sum_1^c n_k^{(2)} \mu_k^{(2)} + \cdots + \sum_1^c n_k^{(\varphi)} \mu_k^{(\varphi)},$$

donde todas las sumas se extienden desde $k=1$ hasta $k=c$, dado que todos los componentes están presentes en todas las fases. G es función de T , P y de las n , de las cuales hay un número igual a $c\varphi$. Sin embargo, no todas las n son independientes. Dado que no hay reacción química, la única manera de cambiar n es por el transporte de los componentes de una fase a la otra, en cuyo caso el número total de moles de cada componente permanece constante. Por tanto, tenemos como ecuaciones de ligadura,

$$n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \cdots + n_1^{(\varphi)} = \text{const.}$$

$$n_2^{(1)} + n_2^{(2)} + \cdots + n_2^{(\varphi)} = \text{const.}$$

$$\dots\dots\dots$$

$$n_c^{(1)} + n_c^{(2)} + \cdots + n_c^{(\varphi)} = \text{const.}$$

Para hallar las ecuaciones del equilibrio químico es necesario hacer G mínima a T y P constantes, cumpliéndose estas ecuaciones de ligadura. Aplicando el método de Lagrange, tenemos

$$\begin{aligned}
 dG = \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \cdots + \mu_c^{(1)} dn_c^{(1)} + \cdots + \mu_1^{(\varphi)} dn_1^{(\varphi)} + \cdots + \mu_c^{(\varphi)} dn_c^{(\varphi)} &= 0 \\
 \lambda_1 dn_1^{(1)} + \cdots + \lambda_1 dn_1^{(\varphi)} &= 0 \\
 \vdots &\vdots \\
 \lambda_c dn_c^{(1)} + \cdots + \lambda_c dn_c^{(\varphi)} &= 0
 \end{aligned}$$

donde hay c multiplicadores de Lagrange, uno para cada ecuación de ligadura. Sumando e igualando cada coeficiente de cada dn a cero, tenemos

$$\begin{array}{cccc}
 \mu_1^{(1)} = -\lambda_1 & \mu_1^{(2)} = -\lambda_1 & \cdots & \mu_1^{(\varphi)} = -\lambda_1 \\
 \mu_2^{(1)} = -\lambda_2 & \mu_2^{(2)} = -\lambda_2 & \cdots & \mu_2^{(\varphi)} = -\lambda_2 \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 \mu_c^{(1)} = -\lambda_c & \mu_c^{(2)} = -\lambda_c & \cdots & \mu_c^{(\varphi)} = -\lambda_c
 \end{array}$$

o sea,

$$\begin{array}{l}
 \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \cdots = \mu_1^{(\varphi)} \\
 \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \cdots = \mu_2^{(\varphi)} \\
 \vdots \\
 \mu_c^{(1)} = \mu_c^{(2)} = \cdots = \mu_c^{(\varphi)}.
 \end{array} \tag{16-4}$$

Estas son las *ecuaciones de equilibrio de fases*, que expresan el hecho importante de que en el equilibrio el potencial químico de un componente en una fase debe ser igual al potencial químico de este mismo componente en cualquier otra fase.

Como ejemplo sencillo, supongamos que tenemos solamente un componente presente en dos fases. Entonces

$$dG_{T,P} = \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_1^{(2)} dn_1^{(2)};$$

y, puesto que $dn_1^{(2)} = -dn_1^{(1)}$,

$$dG_{T,P} = (\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}) dn_1^{(1)}.$$

Ahora bien, antes de alcanzar el equilibrio, supongamos que hay un flujo de materia desde la fase 1 a la fase 2. Entonces $dn_1^{(1)}$ es negativo; y dado que el

flujo es irreversible, $dG_{T,P}$ debe ser negativo. Mientras se produce el flujo, tenemos, por tanto,

$$\mu_1^{(1)} > \mu_1^{(2)} \quad (\text{flujo de materia de la fase 1 a la fase 2})$$

Obviamente, la transferencia de materia cesa cuando los dos potenciales químicos se hacen iguales. Los potenciales químicos de un componente en dos fases contiguas se pueden comparar con las temperaturas y presiones de estas fases, así:

1. Si la temperatura de la fase 1 es mayor que la de la fase 2, hay un flujo de calor que cesa cuando las temperaturas son iguales; es decir, cuando se establece el equilibrio térmico.
2. Si la presión de la fase 1 es mayor que la de la fase 2, hay un «flujo» de trabajo que cesa cuando las presiones son iguales; es decir, cuando se establece el equilibrio mecánico.
3. Si el potencial químico de un componente en la fase 1 es mayor que en la fase 2, hay un flujo de aquel componente que cesa cuando los potenciales químicos son iguales; es decir, cuando se establece el equilibrio químico.

El número de las ecuaciones del equilibrio de fases que expresan la igualdad de los potenciales químicos de cualquiera de los componentes en todas las fases φ es, obviamente, $\varphi - 1$. Por tanto, para los c componentes son, en conjunto, $c(\varphi - 1)$ ecuaciones entre las μ .

Siguiendo el método de Lagrange, completamos la solución del problema resolviendo las $c(\varphi - 1)$ ecuaciones del equilibrio de fases y las c ecuaciones de ligadura para los $c\varphi$ valores de las n que hacen G mínima. Naturalmente, estos valores deben ser función de los parámetros T y P . Sin embargo, encontramos que las ecuaciones no contienen las n de tal forma que se puedan determinar sus valores, debido al hecho de que las ecuaciones de equilibrio son relaciones entre los potenciales químicos, que son magnitudes intensivas y dependen de las x , que contienen las n en la forma especial

$$x_k = \frac{n_k}{\sum n}.$$

Esto es otro modo de decir que el potencial químico de un componente en una fase depende de la composición de la fase, pero no de su masa total.

Hay muchos conjuntos *distintos* de las n que satisfacen las ecuaciones del equilibrio de fases y conducen al mismo valor mínimo de la función de Gibbs. Esto se puede ver del hecho que

$$G = \mu_1^{(1)}n_1^{(1)} + \cdots + \mu_c^{(1)}n_c^{(1)} + \cdots + \mu_1^{(\varphi)}n_1^{(\varphi)} + \cdots + \mu_c^{(\varphi)}n_c^{(\varphi)},$$

pero en el equilibrio los potenciales químicos del mismo componente son iguales en todas las fases, por lo que se pueden escribir sin subíndices. Sacando los factores μ obtenemos

$$G(\min) = \mu_1(n_1^{(1)} + \cdots + n_1^{(\varphi)}) + \cdots + \mu_c(n_c^{(1)} + \cdots + n_c^{(\varphi)}).$$

Por tanto, *el valor mínimo de la función de Gibbs es el mismo para muchas distribuciones distintas de la masa total entre las fases*. Si bien no podemos hallar los valores de las n en el equilibrio, sí podemos preguntarnos sobre la posibilidad de obtener *alguna* información precisa acerca de un sistema heterogéneo en equilibrio.

Como ya hemos visto, el estado del sistema en equilibrio está determinado por la temperatura, la presión y $c\varphi$ fracciones molares. Por tanto,

$$\text{Número total de variables} = c\varphi + 2.$$

Entre estas variables hay dos tipos de ecuaciones: (1) ecuaciones de equilibrio de fases, de las que hay $c(\varphi - 1)$, y (2) ecuaciones del tipo $\sum x = 1$, para cada fase y , por tanto, φ de tales ecuaciones en conjunto. Por tanto,

$$\text{Número total de ecuaciones} = c(\varphi - 1) + \varphi.$$

Si hay tantas ecuaciones como variables, entonces están determinadas la temperatura, presión y composición de la totalidad del sistema en el equilibrio. Este sistema se denomina *invariante* y se dice que tiene cero grados de libertad. Si el número de variables excede al número de ecuaciones en una unidad, entonces no está determinado el equilibrio del sistema hasta que se haya elegido arbitrariamente una de las variables. Este sistema se denomina *monovariante* y se dice que tiene un grado de libertad. En general, *el exceso de variables sobre las ecuaciones es igual al número de grados de libertad f* . Así,

$$\text{Grados de libertad} = (\text{número de variables}) - (\text{número de ecuaciones}),$$

$$\text{o sea,} \quad f = (c\varphi + 2) - [c(\varphi - 1) + \varphi];$$

de donde

$$f = c - \varphi + 2. \quad (16-5)$$

Esta es la denominada *regla de las fases*, que fue deducida por primera vez en 1875 por Josiah Willard Gibbs, quien entonces era profesor de física matemática en la Universidad de Yale. La regla de las fases surgió de una teoría general del equilibrio de sistemas heterogéneos que Gibbs desarrolló durante los años 1875 a 1878 y que publicó en una modesta revista, *The Transactions of the Connecticut Academy*. El trabajo original, titulado «On the Equilibrium of Heterogeneous Substances», tenía casi 300 páginas. En él, Gibbs no consideró solamente los efectos químicos, sino también los producidos por la gravedad, capilaridad y las deformaciones no homogéneas. Constituye una de las mayores creaciones del pensamiento humano y, juntamente con las investigaciones de Gibbs sobre el análisis vectorial y la mecánica estadística, le colocan entre los mayores genios de la humanidad.

Es sencillo eliminar la limitación de que cada componente debe estar

presente en todas las fases. Supongamos que el componente A_1 está ausente de la fase 1. En tal caso no existe la ecuación de equilibrio que corresponde a la presencia de este componente, es decir,

$$\mu_1^{(1)} = -\lambda_1.$$

Sin embargo, para describir la composición de la primera fase, necesitamos una fracción molar nienos que antes. Por tanto, ya que el número de ecuaciones y el número de variables se ha reducido en uno, la diferencia es la misma y la regla de las fases permanece sin cambios.

Eliminar la segunda limitación —no hay reacción química— es más difícil y requiere resolver el problema *de novo*. Antes de hacer esto, sin embargo, vale la pena considerar aplicaciones sencillas de la regla de las fases en su forma presente.

16.3. APLICACIONES SIMPLES DE LA REGLA DE LAS FASES

Como ejemplos sencillos del uso de la regla de las fases, consideraremos una sustancia pura, un eutéctico simple y una mezcla frigorífica.

1. Sustancia pura. En el caso de una sustancia pura, tal como el agua, la regla de las fases confirma simplemente lo que ya es sabido. Si hay dos fases en equilibrio (por ejemplo, sólida y vapor), el número de grados de libertad es 1. Hay una ecuación de equilibrio, a saber:

$$\mu'(T, P) = \mu''(T, P),$$

en la que un acento representa al sólido y tres al vapor. Ya hemos demostrado que cuando una fase consiste en un solo componente, el potencial químico es igual a la función molar de Gibbs. Por tanto,

$$g' = g''$$

es la ecuación de equilibrio entre las dos coordenadas T y P , que se reconocerá como ecuación de la curva de sublimación. Si hay tres fases de equilibrio, el sistema es invariante, y las dos ecuaciones de equilibrio

$$g' = g'' \quad \text{y} \quad g'' = g'''$$

sirven para determinar T y P . La regla de las fases indica que el número máximo de fases de un sistema de un componente que pueden existir en equilibrio es de tres. Los distintos puntos triples del agua confirman este resultado.

2. Eutéctico simple. Consideremos un sistema de dos componentes que no se combinan para producir un compuesto ni forman una disolución sólida,

pero que en la fase líquida son miscibles en todas proporciones. Una mezcla de oro y de talio tiene estas propiedades. Supongamos que tenemos una aleación líquida que consiste en 40 por 100 de talio y 60 por 100 de oro en un recipiente vacío e inicialmente a unos 1000°C . Una mezcla de vapores de oro y de talio formará la fase gaseosa y tendremos $c=2$ y $\varphi=2$. Se deduce que el número de grados de libertad es 2; por tanto, habiendo elegido la composición y la temperatura, queda fijada la presión del vapor. Si se disminuye la temperatura progresivamente, se separará una fase sólida de oro puro a unos 600°C , y así aumentará el porcentaje de talio en la disolución. A cualquier concentración dada, habrá una temperatura y sólo una temperatura en que las tres fases —mezcla de vapores, disolución líquida y oro— estarán en equilibrio, debido a que ahora $c=2$ y $\varphi=3$; por tanto, $f=1$.

Cubriendo los metales con un pistón sobre el cual se pueda ejercer cualquier presión, podemos eliminar la fase vapor y estudiar los grados de libertad del sistema cuando sólo existen fases sólida y líquida. De esta manera se pueden medir las temperaturas y composiciones en que existe equilibrio entre las varias fases y trazar los resultados en un diagrama de fases tal como el que se muestra en la Figura 16.1.

El punto *A* es el punto de fusión (hablando estrictamente, el punto triple) del oro puro y el punto *B* el del talio puro. Cuando están presentes dos fases, disolución y vapor, el sistema es bivalente y puede existir equilibrio a cualquier temperatura y composición representada por un punto situado en la región encima de *AEB*. Cuando están presentes las tres fases (disolución,

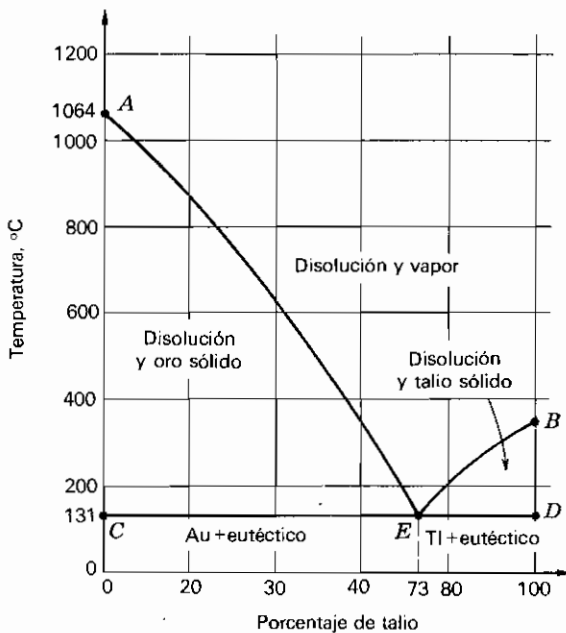


Figura 16.1. Diagrama de fase para el sistema eutéctico de oro y el talio.

vapor y oro sólido), el sistema es monovariante y solamente puede existir equilibrio en las temperaturas y composiciones representadas por puntos de la curva AE . Igualmente, la curva BE representa temperaturas y composiciones en que está en equilibrio el sistema monovariante que consiste en tres fases —disolución, vapor y talio sólido—. La curva completa AEB se denomina *liquidus*.

En E existen cuatro fases: disolución, vapor, oro sólido y talio sólido. Por tanto, $c=2$, $\varphi=4$ y $f=0$, el sistema es invariante. Este se llama *punto eutéctico* y la composición en este punto se llama *composición eutéctica*.

La disolución y el oro sólido pueden coexistir a todas las temperaturas y composiciones representadas por puntos en la región ACE . Por debajo de la línea CE , sin embargo, no puede existir líquido y el sistema consiste en un sólido con la mezcla eutéctica más oro libre. La disolución y el talio sólido coexisten en la región BED , y por debajo de ED tenemos el eutéctico más talio sólido. La línea CED se denomina *solidus*.

Hay muchos tipos diferentes de sistemas eutécticos, cada uno con diagramas de fase de carácter diferente. Todos ellos, sin embargo, se pueden interpretar totalmente mediante la regla de las fases.

3. Mezcla frigorífica. Muchos años atrás, antes del uso comercial del dióxido de carbono sólido («hielo seco») como agente refrigerante, los alimentos tales como los helados se envasaban en recipientes envueltos por una mezcla de hielo y sal común. Si la mezcla se aislaba térmicamente y se tapaba, mantenía una temperatura constante de -21°C , aproximadamente. Otra práctica, que todavía se usa, es fundir el hielo que se forma en las aceras espolvoreando sal sobre él. Estos fenómenos se pueden comprender claramente mediante la regla de las fases.

Consideremos el diagrama de fases del NaCl y agua indicado en la Figura 16.2. A es el punto triple del agua pura y B es el punto de transición donde el dihidrato $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se transforma en NaCl . Excepto en la parte superior derecha de la figura, el diagrama es similar en todos los aspectos al diagrama del eutéctico simple de la Figura 16.1. En todos los puntos por encima de AE , el sistema es monovariante y consiste en tres fases: disolución, vapor y hielo. Igualmente, por encima de EB tenemos disolución, vapor y dihidrato. El punto E es el auténtico, el cual, dado que en este caso el sistema contiene agua, se llama el *punto criohídrico*. La mezcla de dihidrato y agua que se forma en el punto criohídrico se llama *criohidrato*.

Solamente en los puntos por debajo del *solidus* CED pueden coexistir el hielo y $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólidos. En consecuencia, cuando se mezclan a temperaturas por encima de -21°C (como en las aceras), no están en equilibrio y como resultado se funde el hielo y la sal se disuelve. En este punto hay que señalar que si el sistema está abierto al aire a la presión atmosférica, hay otro componente (aire), lo cual aumenta los grados de libertad en uno. Sin embargo, ya que la presión es constante, este grado de libertad desaparece y el sistema se comporta como antes.

Si en un recipiente aislado térmicamente hay hielo, sal, agua y vapor a

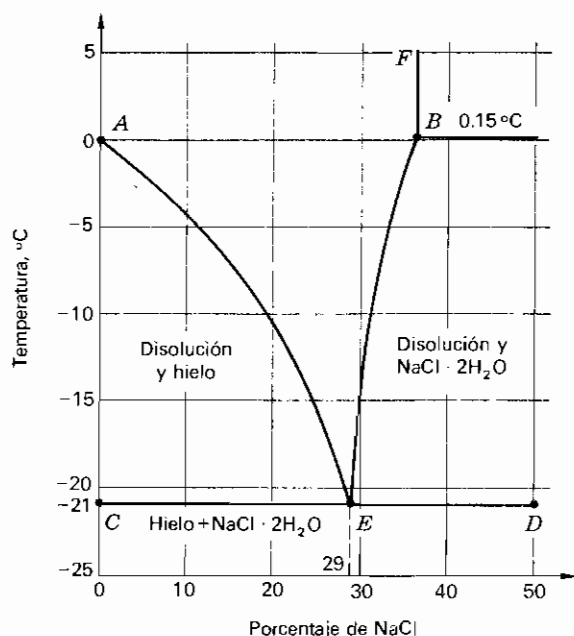


Figura 16.2. Diagrama de fases para una mezcla de NaCl y H_2O .

0°C no existe equilibrio y algo de hielo fundirá y disolverá algo de sal. Pero esta disolución saturada será demasiado concentrada para estar en equilibrio con el hielo. Por tanto, el hielo fundirá, disminuyendo la concentración de la disolución, que a su vez disolverá más sal. Mientras esto ocurre, la temperatura de la totalidad del sistema disminuye automática y espontáneamente hasta alcanzar la temperatura de -21°C . Este sistema se denomina *mezcla frigorífica*.

En el punto de transición B, donde se forma NaCl , existen tres componentes; por tanto, cabría esperar un máximo de cinco fases en coexistencia. Este no es el caso porque ocurre una reacción química

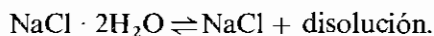


Tabla 16.1. Mezclas frigoríficas

Primer componente	Segundo componente	Temperatura más baja, $^{\circ}\text{C}$
NH_4Cl	Hielo	-15.4
NaCl	Hielo	-21
Alcohol	Hielo	-30
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hielo	-55
Alcohol	CO_2 sólido	-72
Eter	CO_2 sólido	-77

de cualquiera no es constante, sino que es una función del grado de reacción. Por tanto, las ecuaciones de ligadura son

$$\begin{aligned}
 n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \cdots + n_1^{(\varphi)} &= (n_0 + n'_0)v_1(1 - \varepsilon) \\
 n_2^{(1)} + n_2^{(2)} + \cdots + n_2^{(\varphi)} &= (n_0 + n'_0)v_2(1 - \varepsilon) + N_2 \\
 n_3^{(1)} + n_3^{(2)} + \cdots + n_3^{(\varphi)} &= (n_0 + n'_0)v_3\varepsilon \\
 n_4^{(1)} + n_4^{(2)} + \cdots + n_4^{(\varphi)} &= (n_0 + n'_0)v_4\varepsilon + N_4 \\
 n_5^{(1)} + n_5^{(2)} + \cdots + n_5^{(\varphi)} &= \text{const.} \\
 &\dots\dots\dots \\
 n_c^{(1)} + n_c^{(2)} + \cdots + n_c^{(\varphi)} &= \text{const.},
 \end{aligned}$$

donde n_0 , n'_0 , N_2 y N_4 tienen su significado habitual. Aplicando el método de Lagrange, tenemos las ecuaciones que siguen (se leen a través de las páginas 442 y 443).

Sumando e igualando a cero los coeficientes de las dn obtenemos las $c(\varphi - 1)$ ecuaciones usuales del equilibrio de fases,

$$\begin{aligned}
 \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \cdots = \mu_1^{(\varphi)} \\
 \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \cdots = \mu_2^{(\varphi)} \\
 &\dots\dots\dots \\
 \mu_c^{(1)} &= \mu_c^{(2)} = \cdots = \mu_c^{(\varphi)}.
 \end{aligned}$$

Igualando a cero los coeficientes de $d\varepsilon$, obtenemos una ecuación extra de equilibrio, a saber:

$$\lambda_1 v_1 + \lambda_2 v_2 - \lambda_3 v_3 - \lambda_4 v_4 = 0,$$

$\mu_1^{(\varphi)} dn_1^{(\varphi)} + \cdots + \mu_4^{(\varphi)} dn_4^{(\varphi)} + \cdots + \mu_c^{(\varphi)} dn_c^{(\varphi)}$	$= 0$
$\lambda_1 dn_1^{(\varphi)}$	$+ \lambda_1 (n_0 + n'_0)v_1 d\varepsilon = 0$
$\lambda_2 dn_2^{(\varphi)}$	$+ \lambda_2 (n_0 + n'_0)v_2 d\varepsilon = 0$
$\lambda_3 dn_3^{(\varphi)}$	$- \lambda_3 (n_0 + n'_0)v_3 d\varepsilon = 0$
$\lambda_4 dn_4^{(\varphi)}$	$- \lambda_4 (n_0 + n'_0)v_4 d\varepsilon = 0$
$\lambda_c dn_c^{(\varphi)}$	$= 0$
\cdot	\cdot
\cdot	\cdot
\cdot	\cdot
$\lambda_c dn_c^{(\varphi)}$	$= 0$

que como $\lambda_1 = -\mu_1$ de cualquier fase, $\lambda_2 = -\mu_2$ de cualquier fase, etc., se convierte en

$$v_1\mu_1 + v_2\mu_2 = v_3\mu_3 + v_4\mu_4.$$

Esta ecuación es la ecuación de la reacción en el equilibrio, que en el caso de los gases ideales conducía a la ley de acción de masas.

El resto del razonamiento sigue la misma línea que antes. Hay $c(\varphi - 1)$ ecuaciones de equilibrio de fases, 1 ecuación de la reacción de equilibrio y φ ecuaciones del tipo $\sum x = 1$. Por tanto, el número de ecuaciones es

$$c(\varphi - 1) + 1 + \varphi.$$

Ya que las variables son las mismas que antes, a saber, T , P y las x , de las cuales hay un número $c\varphi + 2$, los grados de libertad son

$$f = c\varphi + 2 - [c(\varphi - 1) + 1 + \varphi],$$

$$\text{o} \quad f = (c - 1) - \varphi + 2. \quad (16-6)$$

En este caso se ve que la regla de las fases difiere en que hay $c - 1$ donde antes había c . Por la razón dada antes, esta forma de la regla de las fases permanece sin cambio cuando cada componente no está presente en todas las fases. Vemos, por tanto, que cuando hay c componentes presentes en cantidades arbitrarias y una sola reacción química, hay otra ecuación extra de equilibrio y los grados de libertad se reducen en 1. Es obvio que si hubiese dos reacciones químicas independientes habría dos ecuaciones extra de equilibrio; la regla de las fases sería $f = (c - 2) - \varphi + 2$. Para r reacciones independientes tendríamos

$$f = (c - r) - \varphi + 2. \quad (16-7)$$

Hasta ahora el razonamiento se ha basado en el hecho de que solamente han existido tres clases de ecuaciones entre las variables T , P y las x : ecuaciones de equilibrio de fase, ecuaciones de las reacciones de equilibrio y ecuaciones del tipo $\sum x = 1$. Ocurre a menudo, sin embargo, que una reacción química se efectúa de tal manera que se dispone de ecuaciones adicionales que expresan otras restricciones acerca de las x . Supongamos, por ejemplo, que colocamos una cantidad arbitraria de NH_4HS sólido en un recipiente vacío y se forman dos nuevos componentes según la reacción



Dado que los gases NH_3 y H_2S están en la misma fase, existe siempre la condición restrictiva

$$x_{\text{NH}_3} = x_{\text{H}_2\text{S}}.$$

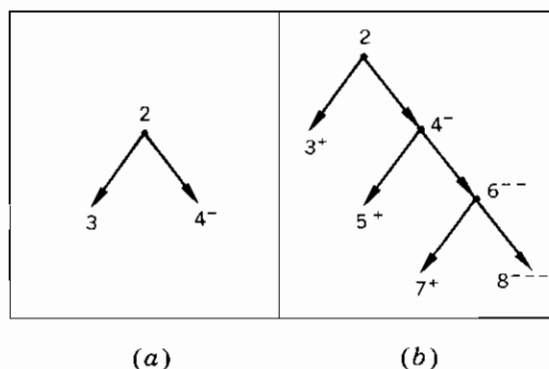


Figura 16.3. Disociaciones de una sal que dan origen a ecuaciones restrictivas adicionales entre las fracciones molares: (a) disociación sencilla; (b) disociación múltiple.

Esto constituye un cuarto tipo de ecuación que se debe añadir a las tres citadas al comienzo de este párrafo.

Otro ejemplo adicional de ecuación restrictiva entre las x lo proporciona el fenómeno de disociación en disolución. Supongamos que tenemos un sistema heterogéneo una de cuyas fases es una disolución de una sal 2 en el disolvente 1. Supongamos que la sal se disocia según el esquema indicado en la Figura 16.3a. Todos los iones, naturalmente, permanecen en la fase líquida y no se forma ningún precipitado. Por tanto, tenemos la ecuación

$$x_3 = x_4,$$

que expresa el hecho de que la disolución es eléctricamente neutra. Si ocurre una disociación múltiple según el esquema indicado en la Figura 16.3b, entonces hay tres ecuaciones restrictivas independientes entre las x , a saber:

$$x_3 = x_8 + x_6 + x_4,$$

$$x_5 = x_8 + x_6,$$

y
$$x_7 = x_8.$$

Sumando estas ecuaciones, obtenemos la ecuación *dependiente*

$$x_3 + x_5 + x_7 = 3x_8 + 2x_6 + x_4,$$

que expresa el hecho de la neutralidad eléctrica.

Llamemos a las ecuaciones del tipo precedente *ecuaciones restrictivas* y supongamos que z de ellas son independientes. Entonces tenemos una lista de cuatro tipos de ecuaciones entre T , P y las x que son:

1. Ecuaciones de equilibrio de fase [en número de $c(\varphi - 1)$].
2. Ecuaciones de equilibrio de reacción [en número de r].

3. Ecuaciones del tipo $\sum x = 1$ [en número de φ].

4. Ecuaciones restrictivas [en número de z].

Por tanto, el número total de ecuaciones es

$$c(\varphi - 1) + r + \varphi + z;$$

y, como de costumbre, el número total de variables es $c\varphi + 2$. Por tanto,

$$f = c\varphi + 2 - [c(\varphi - 1) + r + \varphi + z],$$

$$\text{o} \quad f = (c - r - z) - \varphi + 2.$$

Si definimos el *número de componentes* c como el *número total de componentes menos el número de reacciones independientes y menos el número de ecuaciones restrictivas independientes*; es decir,

$$c' = c - r - z, \quad (16-8)$$

podemos escribir siempre la regla de las fases en la misma forma:

$$f = c' - \varphi + 2. \quad (16-9)$$

16.5. DETERMINACION DEL NUMERO DE COMPONENTES

El problema de la determinación del número de componentes en un sistema heterogéneo puede ser algo difícil para el principiante. Como resultado de la experiencia con el comportamiento de sistemas heterogéneos típicos, el físico-químico puede determinar el número de componentes contando el menor número de componentes cuya especificación sea suficiente para determinar la composición de cada fase. La validez de esta regla de trabajo descansa sobre algunos hechos fundamentales cuya veracidad demostraremos rigurosamente en esta sección.

Ejemplo 1. Primeramente consideremos un sistema heterogéneo que consiste en una fase líquida compuesta de una disolución de la sal NaH_2PO_4 en agua y una fase de vapor compuesta de vapor de agua. Es importante demostrar que *mientras no se forme precipitado en virtud de la reacción entre la sal y el agua, sin importar lo demás que pueda ocurrir en la disolución, el número de componentes es 2.*

1. *Despreciando toda disociación.* Hay dos componentes, no hay reacciones químicas ni ecuaciones restrictivas. Por tanto,

$$c' = 2 - 0 - 0 = 2.$$

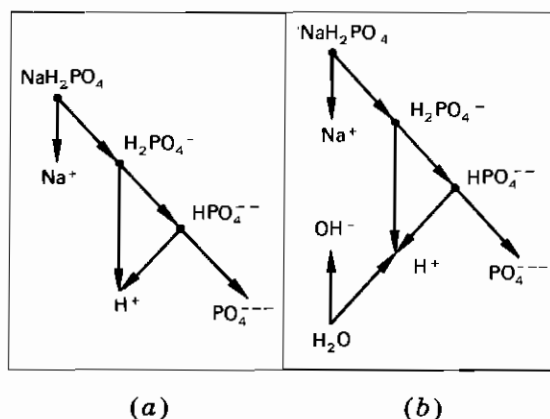
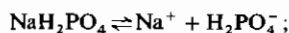


Figura 16.4. Disociación múltiple del NaH_2PO_4 : (a) sin disociación del H_2O ; (b) con disociación del H_2O .

2. Suponiendo una sola disociación de la sal. Hay cuatro componentes NaH_2PO_4 , H_2O , Na^+ , PO_4H_2^- ; una reacción química,



y una ecuación restrictiva,

$$x_{\text{Na}^+} = x_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

Por tanto, $c = 4 - 1 - 1 = 2$.

3. Suponiendo una disociación múltiple de la sal. Hay siete componentes y tres reacciones químicas independientes, como se indica en la Figura 16.4a, y dos ecuaciones independientes restrictivas

$$x_{\text{Na}^+} = x_{\text{PO}_4^{3-}} + x_{\text{HPO}_4^{2-}} + x_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

y

$$x_{\text{H}^+} = 2x_{\text{PO}_4^{3-}} + x_{\text{HPO}_4^{2-}}.$$

(Sumando las dos ecuaciones se obtiene la ecuación *dependiente* que expresa la neutralidad eléctrica de la disolución.) Por tanto, $c' = 7 - 3 - 2 = 2$.

4. Suponiendo también la disociación del agua. Hay ocho componentes y cuatro reacciones químicas independientes, como se muestra en la Figura 16.4b, y dos ecuaciones independientes restrictivas:

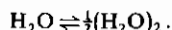
$$x_{\text{Na}^+} = x_{\text{PO}_4^{3-}} + x_{\text{HPO}_4^{2-}} + x_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

y

$$x_{\text{H}^+} = 2x_{\text{PO}_4^{3-}} + x_{\text{HPO}_4^{2-}} + x_{\text{OH}^-}.$$

Por tanto, $c' = 8 - 4 - 2 = 2$.

5. Suponiendo la asociación del agua. Se forma un noveno componente, $(\text{H}_2\text{O})_2$, como resultado de una quinta reacción independiente,



Hay todavía las mismas dos ecuaciones independientes restrictivas y, por tanto, $c' = 9 - 5 - 2 = 2$.

Queda claro, por tanto, que no importan los cambios químicos que ocurren en la disolución. El número de componentes siempre es dos, con tal que no se forma precipitado.

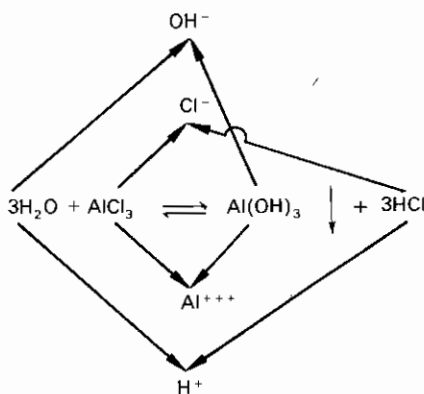


Figura 16.5. Disociación, reacción y precipitación que tienen lugar cuando se disuelve AlCl_3 en agua.

Ejemplo 2. Para investigar el efecto del precipitado consideremos una mezcla de AlCl_3 y agua. El AlCl_3 se combina con el agua para formar $\text{Al}(\text{OH})_3$, una parte del cual precipita de la disolución, según la reacción indicada en la Figura 16.5. Hay ocho componentes y solamente cuatro reacciones independientes. A primera vista se podría imaginar que hay cinco reacciones independientes, pero si escribimos las ecuaciones de la reacción de equilibrio correspondientes a las cuatro disociaciones:

$$3\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 3\mu_{\text{H}^+} + 3\mu_{\text{OH}^-},$$

$$\mu_{\text{AlCl}_3} = \mu_{\text{Al}^{3+}} + 3\mu_{\text{Cl}^-},$$

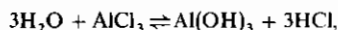
$$\mu_{\text{Al}(\text{OH})_3} = \mu_{\text{Al}^{3+}} + 3\mu_{\text{OH}^-},$$

$$\text{y} \quad 3\mu_{\text{HCl}} = 3\mu_{\text{H}^+} + 3\mu_{\text{Cl}^-},$$

y sumamos las dos primeras y restamos la suma de las dos últimas, tenemos

$$3\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{AlCl}_3} = \mu_{\text{Al}(\text{OH})_3} + 3\mu_{\text{HCl}},$$

que es la ecuación de la reacción de equilibrio que corresponde a la reacción



por lo que se ve que es una reacción *dependiente*.

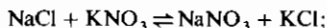
Dado que una parte de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ha precipitado, hay sólo una ecuación restrictiva, a saber, la que expresa la neutralidad eléctrica de la disolución

$$3x_{\text{Al}^{3+}} + x_{\text{H}^+} = x_{\text{OH}^-} + x_{\text{Cl}^-}.$$

En consecuencia, $c' = 8 - 4 - 1 = 3$, y tenemos la interesante situación en que un sistema heterogéneo, formado inicialmente mezclando dos sustancias, tiene tres componentes.

Ejemplo 3. Como último ejemplo, consideremos un sistema que consiste en vapor de agua y una disolución que contiene cantidades arbitrarias de NaCl y KNO_3 en agua.

1. *Despreciando toda disociación.* Hay cinco componentes, H_2O , NaCl , KNO_3 , NaNO_3 y KCl ; una reacción,

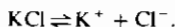
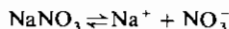
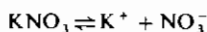
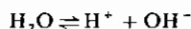


y una ecuación restrictiva,

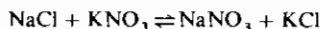
$$x_{\text{NaNO}_3} = x_{\text{KCl}}.$$

Por tanto, $c' = 5 - 1 - 1 = 3$.

2. *Considerando todas las reacciones.* Hay once componentes que experimentan estas reacciones:



Hay que notar que la reacción



no es independiente de las cinco anteriores, pero que su reacción de equilibrio se puede obtener sumando la segunda y la tercera y restando la suma de la cuarta y la quinta.

Hay tres ecuaciones restrictivas. La primera,

$$x_{\text{Na}^+} + x_{\text{NaNO}_3} = x_{\text{Cl}^-} + x_{\text{KCl}},$$

expresa el hecho de que la cantidad de sodio perdido por el NaCl (para formar Na^+ y NaNO_3) es igual a la cantidad de cloro perdido por el NaCl (para formar Cl^- y KCl). La segunda,

$$x_{\text{K}^+} + x_{\text{KCl}} = x_{\text{NO}_3^-} + x_{\text{NaNO}_3},$$

expresa el hecho correspondiente concerniente a la pérdida de potasio y nitrato del KNO_3 . La tercera es

$$x_{\text{H}^+} = x_{\text{OH}^-}.$$

(La ecuación dependiente de la neutralidad eléctrica se obtiene sumando estas tres ecuaciones.) De ello, $c' = 11 - 5 - 3 = 3$.

En el caso de que empecemos con cantidades arbitrarias de las cinco sustancias (H_2O , NaCl , KNO_3 , NaNO_3 y KCl), hay todavía once componentes y cinco reacciones independientes, pero solamente dos ecuaciones restrictivas, a saber:

$$x_{\text{Na}^+} + x_{\text{K}^+} + x_{\text{H}^+} = x_{\text{Cl}^-} + x_{\text{NO}_3^-} + x_{\text{OH}^-},$$

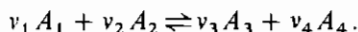
que expresan la neutralidad eléctrica, y

$$x_{\text{H}^+} = x_{\text{OH}^-}$$

Por tanto, $c' = 11 - 5 - 2 = 4$.

16.6. DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO

Consideremos un sistema heterogéneo de ϕ fases y c componentes, cuatro de los cuales experimentan la reacción siguiente:



Cualquier proceso infinitesimal que implique un cambio de temperatura, presión y composición de las fases va acompañado por una variación de la función de Gibbs igual a

$$dG = -S dT + V dP + \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \cdots + \mu_c^{(1)} dn_c^{(1)} \\ + \cdots + \mu_1^{(\varphi)} dn_1^{(\varphi)} + \cdots + \mu_c^{(\varphi)} dn_c^{(\varphi)}.$$

En general, durante un cambio infinitesimal de esta clase, no hay equilibrio entre las fases ni equilibrio respecto a la reacción química. El equilibrio químico completo requeriría el equilibrio de las fases y el equilibrio de la reacción. *Supongamos que existe solamente el equilibrio de fases.* Entonces

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \cdots = \mu_1^{(\varphi)} \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \cdots = \mu_2^{(\varphi)} \\ \dots\dots\dots \\ \mu_c^{(1)} = \mu_c^{(2)} = \cdots = \mu_c^{(\varphi)},$$

y la variación de la función de Gibbs se convierte en

$$dG = -\varphi S dT + V dP + \mu_1(dn_1^{(1)} + \cdots + dn_1^{(\varphi)}) \\ + \cdots + \mu_4(dn_4^{(1)} + \cdots + dn_4^{(\varphi)}) + \mu_5(dn_5^{(1)} + \cdots + dn_5^{(\varphi)}) \\ + \cdots + \mu_c(dn_c^{(1)} + \cdots + dn_c^{(\varphi)}).$$

Pero

$$dn_1^{(1)} + \cdots + dn_1^{(\varphi)} = -(n_0 + n'_0)v_1 d\varepsilon \\ dn_2^{(1)} + \cdots + dn_2^{(\varphi)} = -(n_0 + n'_0)v_2 d\varepsilon \\ dn_3^{(1)} + \cdots + dn_3^{(\varphi)} = +(n_0 + n'_0)v_3 d\varepsilon \\ dn_4^{(1)} + \cdots + dn_4^{(\varphi)} = +(n_0 + n'_0)v_4 d\varepsilon \\ dn_5^{(1)} + \cdots + dn_5^{(\varphi)} = 0 \\ dn_c^{(1)} + \cdots + dn_c^{(\varphi)} = 0.$$

Por tanto, la variación de la función de Gibbs durante un proceso infinitesimal en que hay equilibrio de fases, pero no equilibrio de reacción, viene dada por

$$dG = -S dT + V dP + (n_0 + n'_0)(v_3\mu_3 + v_4\mu_4 - v_1\mu_1 - v_2\mu_2) d\varepsilon.$$

Dado que bajo estas circunstancias G es una función de T , P y ε , se deduce

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S,$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = V,$$

$$v \quad \frac{\partial G}{\partial \varepsilon} = (n_0 + n'_0)(v_3\mu_3 + v_4\mu_4 - v_1\mu_1 - v_2\mu_2).$$

Cuando existe equilibrio de reacción a la temperatura T y presión P , debemos tener $\partial G/\partial \varepsilon = 0$ a $\varepsilon = \varepsilon_e$. Si pasamos a un estado de equilibrio ligeramente diferente a la temperatura $T + dT$ y presión $P + dP$, entonces el nuevo grado de reacción será $\varepsilon_e + d\varepsilon_e$ y el cambio en $\partial G/\partial \varepsilon$ durante este proceso es cero. Por tanto,

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right) = 0.$$

$$\begin{aligned} \text{Pero} \quad d\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right) &= \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \varepsilon} dT + \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial \varepsilon} dP + \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} d\varepsilon = 0 \\ &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) dP + \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} d\varepsilon = 0 \\ &= -\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} dT + \frac{\partial V}{\partial \varepsilon} dP + \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} d\varepsilon = 0. \end{aligned}$$

Resolviendo para $d\varepsilon = d\varepsilon_e$, obtenemos

$$d\varepsilon_e = \frac{\partial S/\partial \varepsilon}{\partial^2 G/\partial \varepsilon^2} dT - \frac{\partial V/\partial \varepsilon}{\partial^2 G/\partial \varepsilon^2} dP. \quad (16-10)$$

Recordando que, en el equilibrio termodinámico, $dQ = T dS$ o

$$\left(\frac{dQ}{d\varepsilon}\right)_{T, P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}\right)_{T, P}, \quad (16-11)$$

$$\text{obtenemos} \quad \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T}\right)_P = \frac{(dQ/d\varepsilon)_{T, P}}{T(\partial^2 G/\partial \varepsilon^2)_{T, P}} \quad (16-12)$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial P}\right)_T = -\frac{(\partial V/\partial \varepsilon)_{T, P}}{(\partial^2 G/\partial \varepsilon^2)_{T, P}}. \quad (16-13)$$

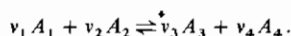
Dado que G es un mínimo en el equilibrio termodinámico, $\partial^2 G/\partial \varepsilon^2$ es positivo. La Ecuación (16-12), por tanto, expresa que un aumento de temperatura a presión constante hace siempre que la reacción proceda en la dirección en que se absorbe calor a T y P constantes; mientras que de la Ecuación (16-13) vemos que un aumento en la presión a temperatura constante hace que una reacción proceda en la dirección en que el volumen disminuye a T y P constantes.

PROBLEMAS

16.1. Todos los puntos indicados por letras en la Figura 16.1 están situados en un plano. La línea CD separa el plano en dos regiones: en la de la izquierda una onda tiene la velocidad de v y en la derecha tiene la velocidad v' . Demostrar por el método de Lagrange que el tiempo para que la onda recorra el camino APB es un mínimo cuando $v/v' = \sin \phi / \sin \phi'$.

16.2. Un metal caliente de masa m , calor específico c_p y temperatura T_i se sumerge en un líquido más frío de masa m' , calor específico c'_p y temperatura T'_i . La totalidad del sistema está aislado térmicamente. Si la temperatura final del metal es T_f y la del líquido es T'_f , demostrar por el método de Lagrange que la condición para que el cambio de entropía del universo sea un mínimo es que $T_f = T'_f$.

16.3. Considérese una mezcla homogénea de cuatro gases ideales que pueden efectuar la reacción



Cuántos componentes hay si se empieza con:

- Cantidades arbitrarias de sólo A_1 y A_2 .
- Cantidades arbitrarias de los cuatro gases.
- ν_1 moles de A_1 y ν_2 moles de A_2 solamente.

16.4. Considérese un sistema compuesto de una fase sólida de carbonato de calcio (CaCO_3), una fase sólida de óxido de calcio (CaO) y una fase gaseosa que consiste en una mezcla de CO_2 , vapor de CaCO_3 y vapor de CaO , estando los tres componentes inicialmente presentes en cantidades arbitrarias. Estas son las sustancias que están inicialmente presentes en un horno de cal, donde ocurre la reacción



- ¿Cuántos componentes hay y cuántos son los grados de libertad?
- Suponiendo que la fase gaseosa sea una mezcla de gases ideales, demostrar que

$$\frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{NH}_4\text{HS}}} = K.$$

- Si se introduce CaCO_3 sólido en un espacio vacío, ¿cuántos componentes hay y cuántos son los grados de libertad?

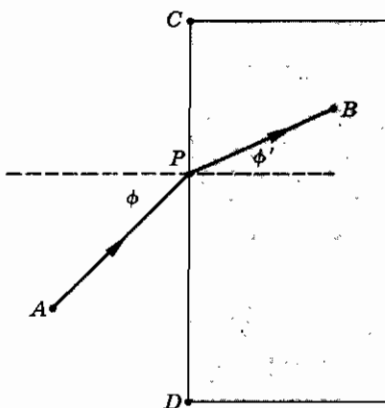


Figura P16.1.

16.5. El hidrosulfuro de amonio (NH_4HS) sólido se mezcla con cantidades arbitrarias de NH_3 gaseoso y H_2S , formando un sistema de tres componentes y dos fases que experimenta la reacción



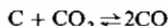
- (a) ¿Cuántos componentes hay y cuántos grados de libertad tiene?
 (b) Suponiendo que la fase gaseosa es una mezcla de gases ideales, demostrar que

$$\frac{P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{NH}_4\text{HS}}} = K.$$

(c) Si se coloca NH_4HS en un espacio vacío, ¿cuántos componentes hay y cuántos son los grados de libertad?

16.6. ¿Cuántos componentes hay en un sistema compuesto de cantidades arbitrarias de agua, cloruro sódico y cloruro de bario?

16.7. A temperatura elevada ocurre la siguiente reacción:



y $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. ¿Cuántos componentes hay si se empieza con:

- (a) Cantidades arbitrarias de C, CO_2 y H_2 .
 (b) Cantidades arbitrarias de C, CO_2 , H_2 , CO y H_2O ?

16.8. Considérese un sistema que consiste en una fase líquida pura en equilibrio con una fase gaseosa compuesta de una mezcla del vapor del líquido y un gas inerte que es insoluble en el líquido. Supongamos que el gas inerte (llamado algunas veces *gas extraño*) puede entrar y salir de la fase gaseosa, de manera que la presión total se puede variar a voluntad.

- (a) ¿Cuántos componentes hay y cuántos son los grados de libertad?
 (b) Suponiendo que la fase gaseosa es una mezcla de gases ideales, demostrar que

$$g'' = RT(\phi - \ln p),$$

donde g'' es la función de Gibbs molar del líquido y ϕ y p se refieren al vapor.

(c) Supongamos que se introduce algo más del gas inerte, aumentando así la presión desde P hasta $P + dP$, a temperatura constante. Demostrar que

$$v'' dP = RT \frac{dp}{p},$$

donde v'' es el volumen molar del líquido, que es prácticamente constante.

(d) Integrando a temperatura constante desde un estado inicial constante, donde no hay gas inerte, hasta un estado final en que la presión total es P y la presión parcial del vapor es p , demostrar que

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{v''}{RT} (P - P_0) \quad (\text{Ecuación de Gibbs}),$$

donde P_0 es la presión del vapor cuando no hay gas inerte.

(e) En el caso del agua a 0°C , en que $P = 4.57$ mm Hg, demostrar que cuando hay aire suficiente sobre el agua para que la presión total sea de 10 atm, $p = 4.61$ mm Hg.

16.9. La función de Gibbs G de una fase líquida, que consiste en un disolvente y cantidades muy pequeñas de varios solutos, es

$$G = \mu_0 n_0 + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots,$$

454 APLICACION DE LOS CONCEPTOS BASICOS

donde el subíndice cero se refiere al disolvente, y

$$\mu_k = g_k + RT \ln x_k.$$

(a) Usando la relación $V = (\partial G / \partial P)_T$, demostrar que

$$V = \sum n_k v_k.$$

(b) Usando la relación $H = G - T(\partial G / \partial T)_P$, demostrar que

$$H = \sum n_k h_k,$$

lo cual significa que no hay calor de dilución.

16.10. Una cantidad muy pequeña de azúcar se disuelve en agua y la disolución está en equilibrio con el vapor puro de agua.

(a) Demostrar que la ecuación de equilibrio de fases es

$$g''' = g'' + RT \ln (1 - x),$$

donde g''' es la función de Gibbs molar del vapor de agua, g'' es la función de Gibbs molar del agua líquida pura y x la fracción molar del azúcar en disolución.

(b) Para un cambio infinitesimal de x a temperatura constante, demostrar que

$$(v''' - v'') dP = RT d \ln (1 - x).$$

(c) Suponiendo que el vapor se comporta como un gas ideal y considerando v'' constante, integrar la ecuación precedente a temperatura constante desde un estado inicial $x=0$, $P=P_0$, hasta un estado final $x=x$, $P=P_x$, y deducir

$$\ln \frac{P_x}{P_0} = \ln (1 - x) + \frac{v''}{RT} (P_x - P_0).$$

P_0 es la presión del vapor del líquido puro y P_x la presión del vapor de la disolución diluida.

(d) Justificar la omisión del último término de la derecha y demostrar que

$$P_x = P_0(1 - x) \quad (\text{Ley de Raoult}),$$

o

$$\frac{P_0 - P_x}{P_0} = x.$$

16.11. Consideremos el sistema del Problema 16.10 y sea x la fracción molar del azúcar.

(a) Para un cambio infinitesimal en x a presión constante, demostrar que

$$-s''' dT = -s'' dT + R \ln (1 - x) dT + RT d \ln (1 - x).$$

(b) Sustituyendo $R \ln (1 - x)$ por el valor obtenido en la ecuación del equilibrio de fases, demostrar que (a) se reduce a

$$0 = \frac{h''' - h''}{T} dT + RT d \ln (1 - x).$$

(c) Teniendo en cuenta que $x \ll 1$ y llamando $h''' - h''$ el calor latente de vaporización l_v , demostrar que la elevación del punto de ebullición es

$$\Delta T = \frac{RT^2}{l_v} x.$$

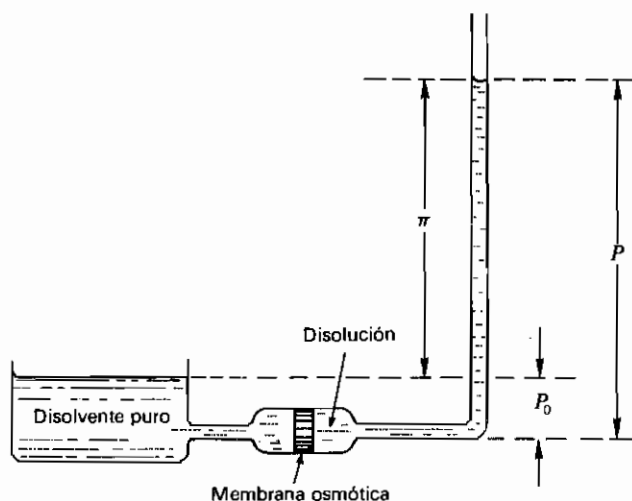


Figura P16.2.

16.12. Una cantidad muy pequeña de azúcar se disuelve en agua y la disolución está en equilibrio con hielo puro. La ecuación del equilibrio de fases es

$$g' = g'' + RT \ln(1 - x),$$

donde g' = la función de Gibbs molar para el hielo puro,

g'' = la función de Gibbs molar para el agua pura,

y x = la fracción molar del azúcar en disolución.

(a) Para un cambio infinitesimal de x a presión constante, demostrar que

$$-s' dT = -s'' dT + R \ln(1 - x) dT + RT d \ln(1 - x).$$

(b) Sustituyendo $R \ln(1 - x)$ por el valor obtenido de la ecuación del equilibrio de fases, demostrar que (a) se reduce a

$$\frac{h'' - h'}{T} dT = RT d \ln(1 - x).$$

(c) Teniendo en cuenta que $x \ll 1$ y llamando $h'' - h'$ el calor de fusión l_F , demostrar que la depresión del punto de congelación es

$$\Delta T = -\frac{RT^2}{l_F} x.$$

16.13. En el aparato de presión osmótica dibujado en la Figura P16.2, hagamos que la presión del disolvente puro sea P_0 y que la de la disolución diluida sea P , siendo T la temperatura en el conjunto. La función de Gibbs molar del disolvente puro es g'' .

(a) Demostrar que en el equilibrio,

$$g''(T, P_0) = g''(T, P) + RT \ln(1 - x),$$

donde x es la fracción molar del soluto.

(b) Para un cambio infinitesimal de x a T constante, demostrar que

$$0 = v'' dP + RT d \ln(1 - x).$$

(c) Integrando P desde P_0 hasta P , y x desde 0 hasta x , demostrar que

$$\Pi v'' = xRT.$$

Comparar esta ecuación con la ecuación de los gases ideales.

TEMAS ESPECIALES**17.1. ALAMBRE ESTIRADO**

En el caso de un proceso reversible infinitesimal de alargamiento de un alambre, los dos principios de la termodinámica conducen a la ecuación

$$T dS = dU - \mathcal{F} dL.$$

Por tanto, para obtener cualquier ecuación para un alambre estirado, solamente es necesario elegir la ecuación correspondiente para un sistema hidrostático y sustituir P por $-\mathcal{F}$ y V por L . Así, la segunda ecuación $T dS$ se convierte en

$$T dS = C_{\mathcal{F}} dT + T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} d\mathcal{F}. \quad (17-1)$$

La aplicación de esta ecuación a procesos isotérmicos y adiabáticos queda aclarada por algunos de los problemas al final del capítulo.

17.2. LAMINA SUPERFICIAL

Para obtener cualquier ecuación para una lámina superficial, basta sustituir V por A y P por $-\mathcal{J}$ en la ecuación correspondiente para un sistema hidrostático. Así, la primera ecuación $T dS$ se convierte en

$$T dS = C_A dT - T \left(\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial T} \right)_A dA. \quad (17-2)$$

Imagínese una pequeña cantidad de líquido en forma de una gotita con una película superficial muy pequeña. Supóngase que, con la ayuda de un armazón, la película se expande isotérmicamente hasta que la superficie A sea mucho mayor que la inicial. Entonces, si la tensión superficial es solamente una función de la temperatura, la transferencia de calor será

$$Q = -T \frac{d\mathcal{J}}{dT} (A - 0),$$

y el trabajo realizado es

$$W = \mathcal{J} (A - 0).$$

En virtud del primer principio,

$$U - U_0 = \left(\mathcal{J} - T \frac{d\mathcal{J}}{dT} \right) A,$$

donde U_0 es la energía del líquido prácticamente sin superficie y U es la energía del líquido con la superficie de área A . De ahí,

$$\boxed{\frac{U - U_0}{A} = \mathcal{J} - T \frac{d\mathcal{J}}{dT}} \quad (17-3)$$

El miembro de la izquierda se interpreta como la energía por unidad de área asociada solamente con la superficie, es decir, la *energía superficial por unidad de área*. Se ve que $(U - U_0)/A$ tiene las mismas dimensiones que \mathcal{J} ; es decir,

Tabla 17.1. Tensión superficial, energía superficial y calor de vaporización del agua*

T , K	\mathcal{J} , din/cm	$\frac{U - U_0}{A}$, ergs/cm ²	l_v , kJ/kg
273	75.50	143	2501
373	58.91	138	2257
473	37.77	129	1939
523	26.13	122	1714
573	14.29	111	1403
623	3.64	80	893
647	0	0	0

* Una din/cm equivale a 10^{-3} N/m; 1 erg/cm² equivale a 10^{-3} J/m².

julios por metro cuadrado o newtons por metro. Con la ayuda de la Ecuación (17-3) se puede calcular la energía superficial por unidad de área de una lámina una vez se ha medido la tensión superficial en función de la temperatura.

A la temperatura crítica, la tensión superficial de todos los líquidos es cero. La tensión superficial de un líquido puro en equilibrio con su vapor se puede representar usualmente por una fórmula del tipo

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 \left(1 - \frac{t}{t_c} \right)^n,$$

donde \mathcal{J}_0 es la tensión superficial a 0°C , t_c es la temperatura crítica y n es una constante entre 1 y 2. Por ejemplo, en el caso del agua, $\mathcal{J}_0 = 75.5 \text{ din/cm}$, $t_c = 374^\circ\text{C}$ y $n = 1.2$. Como que $d\mathcal{J}/dT$ es lo mismo que $d\mathcal{J}/dT$, se conocen todas las cantidades necesarias para calcular $(U - U_0)/A$. Los datos para el agua se dan en la Tabla 17.1.

17.3. PILA REVERSIBLE

Las ecuaciones para una pila reversible compuesta solamente de sólidos y líquidos se pueden obtener de las correspondientes ecuaciones del sistema químico sustituyendo V por Z y P por $-\mathcal{E}$. Así, la primera ecuación $T dS$ se convierte en

$$T dS = C_Z dT - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_Z dZ; \quad (17-4)$$

y para la pila reversible saturada cuya fem sólo depende de la temperatura, la ecuación se transforma en

$$T dS = C_Z dT - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} dZ.$$

En el caso de una *transferencia isotérmica reversible de una cantidad de electricidad* $Z_f - Z_i$,

$$Q = -T \frac{d\mathcal{E}}{dT} (Z_f - Z_i),$$

donde $Z_f - Z_i$ es negativo cuando se transfiere externamente la electricidad positiva desde el electrodo positivo al electrodo negativo. Durante este proceso, la pila cede una cantidad de trabajo

$$W = \mathcal{E}(Z_f - Z_i).$$

Si jN_F culombios de electricidad positiva se transfieren externamente del electrodo positivo al negativo, siendo j la valencia y N_F la constante de Faraday, entonces

$$Z_f - Z_i = -jN_F;$$

de donde
$$Q = jN_F T \frac{d\mathcal{E}}{dT},$$

y
$$W = -jN_F.$$

Por el primer principio, el cambio de energía interna es

$$U_f - U_i = -jN_F \left(\mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \right).$$

Cuando el proceso ocurre a presión constante con un cambio de volumen despreciable, el cambio de energía interna es igual al cambio de entalpía. Para

$$H = U + PV$$

y
$$dH = dU + P dV + V dP,$$

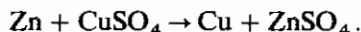
se tiene, en las condiciones mencionadas,

$$dH = dU.$$

Para la transferencia reversible de jN_F culombios de electricidad a través de una pila reversible cuyo volumen no cambia apreciablemente a presión atmosférica constante, podemos escribir, por consiguiente,

$$H_f - H_i = -jN_F \left(\mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \right).$$

Para interpretar este cambio de entalpía, tomemos el caso particular de la pila Daniell. La transferencia de electricidad positiva externamente desde el electrodo de cobre al de cinc viene acompañada por la reacción



Cuando se transfieren jN_F culombios desaparece 1 mol de cada uno de los constituyentes iniciales y se forma 1 mol de cada uno de los constituyentes finales. El cambio de entalpía en este caso es igual a la entalpía de 1 mol de cada uno de los constituyentes finales menos la entalpía de 1 mol de cada uno

de los constituyentes iniciales a la misma presión y temperatura. Esto se denomina *calor de reacción* y se designa por ΔH . Por tanto,

$$\Delta H = -jN_F \left(\mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \right) \quad (17-5)$$

En el caso de una pila reversible saturada en que se desprenden gases, se puede demostrar rigurosamente (véase Prob. 17.20) que

$$\Delta H = -jN_F \left[\mathcal{E} - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_P \right] \quad (17-6)$$

El hecho importante de esta ecuación es que proporciona un método para medir el calor de reacción de una reacción química sin recurrir a la calorimetría. Si la reacción se puede efectuar en una pila eléctrica, todo lo que se requiere es medir la fem de la pila en función de la temperatura a presión atmosférica constante. Por tanto, el calor de reacción se mide con un potenciómetro y un termómetro. Ambas medidas se pueden efectuar con gran exactitud; por consiguiente, este método proporciona valores mucho más precisos del calor de reacción. Es interesante comparar los valores de ΔH obtenidos eléctricamente con aquellos medidos calorimétricamente. Esto se muestra para varias pilas en la Tabla 17.2. La mayoría de los valores ΔH son negativos. Un ΔH negativo indica un desprendimiento de calor, es decir, una reacción exotérmica.

17.4. PILA DE COMBUSTIBLE

En las pilas reversibles de la lista de la Tabla 17.2 y en las baterías de automóvil, los reactivos y los productos de reacción se almacenan dentro de la misma pila. En un moderno dispositivo llamado *pila de combustible*, los

Tabla 17.2. Pilas reversibles ($N_F = 96\,500 \text{ C/mol}$)

Reacción	T, K	Va- lencia, j	Fem \mathcal{E} , V	$\frac{d\mathcal{E}}{dT}$ mV/K	ΔH (método eléctrico), kJ/mol	ΔH (método calori- métrico), kJ/mol
$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$	273	2	1.0934	-0.453	-235	-232
$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{ZnCl}_2$	273	2	1.0171	-0.210	-207	-206
$\text{Cd} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{CdCl}_2$	298	2	0.6753	-0.650	-168	-165
$\text{Pb} + \text{AgI} = 2\text{Ag} + \text{PbI}_2$	298	2	0.2135	-0.173	- 51.1	- 51.1
$\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg} + \text{AgCl}$	298	1	0.0455	+0.338	+ 5.45	+ 3.77
$\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2\text{Hg} + \text{PbCl}_2$	298	2	0.5356	+0.145	- 96.0	- 98.0
$\text{Pb} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{PbCl}_2$	298	2	0.4900	-0.186	-105	-104

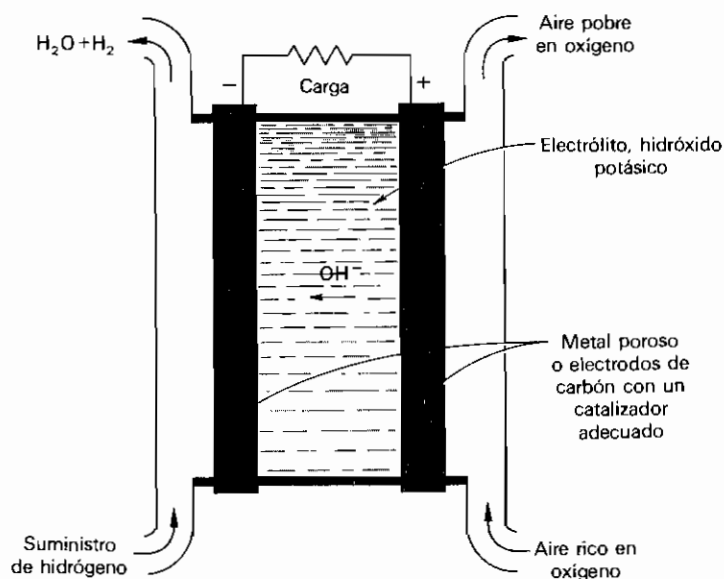
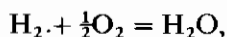


Figura 17.1. Esquema de una pila de combustible de hidrógeno-oxígeno.

reactivos se suministran a la pila en caudal constante y los productos se retiran continuamente, mientras la pila proporciona una corriente continua a una carga externa. Una pila de combustible típica es la de la Figura 17.1. El electrolito es una disolución acuosa de hidróxido potásico elegida para proporcionar un suministro abundante de iones hidroxilo. Los electrodos son de metal o de carbón especialmente endurecido, impregnados y tratados de tal forma que se formen una multitud de poros, cada uno de unas pocas micras de diámetro. Los poros son lo bastante pequeños para permitir la penetración del electrolito por capilaridad y evitar el burbujeo del hidrógeno y del aire presentes en uno y otro electrodos.

Dentro de los poros del electrodo negativo, el gas hidrógeno se absorbe en forma de átomos de hidrógeno, que se combina con los iones OH^- para formar agua y electrones. Los electrones se mueven por el electrodo hacia el circuito externo, mientras que el agua se mezcla con la corriente de hidrógeno y se expulsa. Dentro de los poros del electrodo positivo, las moléculas del oxígeno absorbido se combinan con agua y electrones para formar iones hidroxilo e iones perhidroxilo O_2H^- . Por la acción de un catalizador adecuado, los iones perhidroxilo se descomponen en un ion hidroxilo adicional y un átomo de oxígeno. Los átomos de oxígeno formados así se unen para formar moléculas de oxígeno. El efecto neto de las reacciones dentro de los poros de ambos electrodos es la reacción



en la que el calor de reacción ΔH a 1 atm y 298 K es -286 kJ/mol. Para mantener las condiciones isotérmicas a 298 K, se debe transferir el calor Q entre la pila y su entorno igual a -48 kJ/mol. Por tanto, el trabajo producido $W(=jN_F\mathcal{E})$ por la pila de combustible es

$$\begin{aligned} jN_F\mathcal{E} &= Q - \Delta H \\ &= (-48 + 286) \text{ kJ/mol;} \end{aligned}$$

de donde

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{238\,000 \text{ J/mol}}{2 \times 96\,500 \text{ C/mol}} \\ &= 1.23 \text{ V.} \end{aligned}$$

El voltaje real de esta pila cuando suministra corriente es inferior a 1.23 V, no solamente por la caída de potencial Ir dentro de la pila, sino también por no conseguirse condiciones isotérmicas. El funcionamiento de la pila requiere que los electrodos tengan poros del tamaño adecuado, que estén impregnados con el catalizador adecuado para iniciar la descomposición de los iones perhidroxilo y que se excluyan las impurezas que envenenan las superficies e interrumpen la reacción. La solución de todos estos problemas es tarea difícil, y queda mucho por hacer para su resolución.

17.5. DIELECTRICO

Las ecuaciones termodinámicas apropiadas para un dieléctrico se pueden obtener fácilmente de las de un sistema hidrostático sustituyendo P por $-E$ y V por Π . Así, la segunda ecuación $T dS$ se convierte en

$$T dS = C_E dT + T \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} \right)_E dE. \quad (17-7)$$

Esta ecuación se puede aplicar a (1) un cambio reversible isotérmico de un campo eléctrico o (2) un cambio reversible adiabático de un campo eléctrico. El cambio de temperatura que acompaña al segundo proceso se conoce como *efecto electrocalórico*.

Las coordenadas termodinámicas de un dieléctrico con E , Π y T y una ecuación de estado es una relación entre ellas. Si la temperatura no es demasiado baja, una ecuación de estado típica para un gas diluido de moléculas polares es

$$\frac{\Pi}{V} = \left(a + \frac{b}{T} \right) E, \quad (17-8)$$

donde a y b son constantes. Los cambios de polarización que acompañan los cambios de temperatura se llaman *efectos piroeléctricos*.

Algunos materiales poseen una polarización permanente Π en ausencia de un campo eléctrico E , fenómeno llamado *ferroelectricidad* por analogía al ferromagnetismo. La sustancia ferroeléctrica más simple es el titanato de bario, BaTiO_3 , que posee una polarización espontánea a la temperatura ambiente. Al aumentar la temperatura del ferroeléctrico, la sustancia pasa por una temperatura de transición T_C , llamada *temperatura Curie ferroeléctrica*, que separa el estado polarizado de baja temperatura del estado no polarizado de alta temperatura. La ecuación de estado para un material ferroeléctrico a una temperatura por encima de T_C es

$$\frac{\Pi}{V} = \frac{\alpha'}{T - T_C}, \quad (17-9)$$

donde α' es una constante. La Ecuación (17-9) se llama a veces ley de Curie-Weis para ferroeléctricos debido a su semejanza con la Ecuación (13-11). El comportamiento ferroeléctrico cerca de la temperatura de transición T_C se puede analizar por los métodos discutidos en la Sección 13.5. Las temperaturas Curie para sustancias ferroeléctricas se dan en la Tabla 17.3.

Una sustancia elástica que se pueda describir con la ayuda de las coordenadas \mathcal{F} , L , T experimenta cambios adiabáticos de temperatura o cambios isotérmicos de entropía cuando varían la tensión o la longitud. Estos efectos se pueden llamar *termoelásticos*. Un dieléctrico isotrópico cuyas coordenadas son E , Π , T experimenta cambios adiabáticos de temperatura o cambios isotérmicos de entropía cuando se varían la intensidad eléctrica o la polarización. Estos efectos se pueden llamar *piroeléctricos*. Si un sistema en un campo eléctrico experimenta cambios isotérmicos o adiabáticos de polarización cuando se varía la tensión, o cambios isotérmicos o adiabáticos

Tabla 17.3. Temperaturas Curie para diversos materiales ferroeléctricos

Sustancia ferroeléctrica	Temperatura Curie ferroeléctrica, T_C , K
KH_2AsO_3	96
PbH_2AsO_4	111
KH_2PO_4	123
RbH_2PO_4	147
KD_2PO_4	213
BaTiO_3	393
KNbO_3	712
PbTiO_3	763
LiTaO_3	890
LiNbO_3	1470

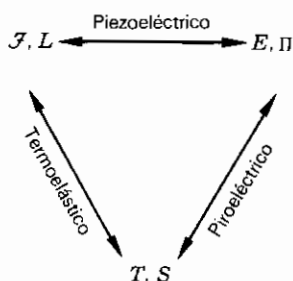


Figura 17.2. Relación entre los efectos piezoeléctrico, termoelástico y piroeléctrico.

de tensión cuando se varía la intensidad eléctrica, se dice que el sistema es *piezoeléctrico*. Estos fenómenos se llaman *efectos piezoeléctricos*.

En la Figura 17.2 se puede ver que los efectos piezoeléctricos son realmente una combinación de efectos termoelásticos y piroeléctricos. El tipo más simple de material piezoeléctrico sometido al tipo de tensión más simple—por ejemplo, una tensión pura en sólo una dirección y en un campo eléctrico uniforme en esta dirección—se describe con la ayuda de las cinco coordenadas J, L, E, Π, T, S . En los casos de cristales reales, tales como sal de la rochelle, cuarzo y dihidrogenofosfato de amonio, han de tomarse en consideración varias componentes de esfuerzo y deformación, cada una de las componentes del campo, así como las distintas componentes de otras variables, con lo cual las ecuaciones son bastante complicadas.

17.6. FENOMENOS TERMOELECTRICOS

Cuando se sueldan dos metales o semiconductores distintos y se mantienen las uniones a temperaturas diferentes, ocurren simultáneamente cinco fenómenos: efecto Seebeck, efecto Joule, efecto Fourier, efecto Peltier y efecto Thomson. Consideremos brevemente cada uno de estos efectos.

1. Efecto Seebeck. En la Figura 17.3, un par termoelectrónico formado por dos conductores diferentes A y B tiene sus uniones en contacto con dos fuentes

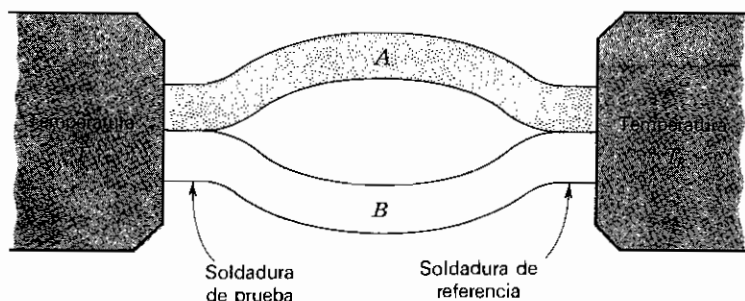


Figura 17.3. Termopar formado por los conductores A y B con soldaduras a T y T_R .

diferentes de calor. Llamemos a la unión más caliente a temperatura T soldadura de prueba y a la otra a temperatura T_R soldadura de referencia. La existencia de una fem térmica en el circuito se llama *efecto Seebeck*. Cuando se mantiene constante la temperatura de la soldadura de referencia, se halla que la fem térmica es función de la temperatura de la soldadura de prueba. Este hecho permite que el par termoelectrico se use como termómetro, como se describe en el Capítulo 1.

El efecto Seebeck surge del hecho de que la densidad de los portadores de carga (electrones en un metal) difiere de un conductor al otro y depende de la temperatura. Cuando se sueldan dos conductores diferentes para formar dos uniones y las dos uniones se mantienen a temperaturas diferentes, la difusión de los portadores de carga tienen lugar en las uniones a diferentes velocidades. Hay un movimiento neto de portadores de carga como si fuesen conducidos por un campo no-electrostático. La integral curvilínea de este campo a lo largo del par termoelectrico es la fem Seebeck.

Para una T_R dada, \mathcal{E}_{AB} es una función de T . Si T_R cambia a otro valor constante, la relación entre \mathcal{E}_{AB} y T es la misma, excepto una constante aditiva. De esto se sigue que el valor de $d\mathcal{E}_{AB}/dT$ es independiente de T_R y depende solamente de la naturaleza de A y B y de T . La derivada $d\mathcal{E}_{AB}/dT$, a cualquier valor de T_R , se llama *potencia termoelectrica* del par termoelectrico.

2. Efecto Joule. Si la fem térmica \mathcal{E}_{AB} no se equilibra por una fem externa, existe una corriente I cuyo valor se puede ajustar variando la fem externa. Mientras existe una corriente eléctrica, se disipa una energía eléctrica de valor I^2R en el circuito. Este es el conocido como *efecto Joule*.

3. Efecto Fourier. Imagínese un par termoelectrico cuyas uniones están a temperaturas T y T_R , respectivamente ($T > T_R$), y que se ha roto en un punto, sus dos extremos se mantienen a alguna temperatura intermedia T_i por medio de un depósito aislante. No hay corriente termoelectrica y, por tanto, no hay efecto Joule; pero se pierde calor por la fuente a T , conducido a lo largo de ambos alambres, y se gana por la fuente a T_R , sin ganancia ni pérdida netas en la fuente a T_i . Se pueden imaginar los alambres adecuadamente recubiertos para que no haya transferencia lateral apreciable de calor a través de sus superficies. El fenómeno de la conducción de calor se denomina *efecto Fourier*.

4. Efecto Peltier. Imagínese un par termoelectrico con sus uniones a la misma temperatura. Si por medio de una batería exterior se produce una corriente en el par termoelectrico, las temperaturas de las uniones cambian en una cantidad que no es enteramente debida al efecto Joule. Este cambio de temperatura adicional es el *efecto Peltier*. Aparte del efecto Joule, el calor que se debe añadir o extraer para llevar una unión a su temperatura inicial se llama *calor Peltier*. El efecto Peltier se produce tanto si la corriente es proporcionada por una fuente exterior como si es generada por el propio par termoelectrico.

El calor Peltier se mide estableciendo una corriente conocida en una unión inicialmente a una temperatura conocida y midiendo la velocidad con que cambia la temperatura de la unión. Se usa la unión como una especie de calorímetro. De la velocidad de cambio de la temperatura y de la capacidad calorífica de la unión se calcula la velocidad a la que se transfiere el calor. Después de restar la pérdida I^2R y la corrección por el calor conducido, que se determina en experimentos previos, se obtiene finalmente el calor Peltier. Numerosas experiencias han llevado a los resultados siguientes:

- a. La velocidad a la que se transfiere el calor Peltier es proporcional a la primera potencia de la corriente o igual a πI . La cantidad π se llama *coeficiente Peltier* y es igual al calor transferido cuando una unidad de carga atraviesa la unión.
- b. El calor Peltier es reversible. Cuando se invierte el sentido de la corriente, manteniendo su magnitud, el calor Peltier es el mismo, pero en sentido opuesto.
- c. El coeficiente Peltier depende de la temperatura y de los materiales de la soldadura, siendo independiente de la temperatura de la otra unión.
- d. Se acepta convencionalmente tomar π_{AB} como positivo cuando una corriente eléctrica desde A a B produce una *absorción* de calor por la soldadura.

5. Efecto Thomson. La conducción de calor a lo largo de los alambres de un par termoelectrónico que no transporta corriente produce una distribución uniforme de temperatura en cada alambre. Si existe corriente, se altera la distribución de temperatura en cada alambre en una cantidad que no se debe enteramente al efecto Joule. Este cambio adicional en la distribución de temperatura se llama *efecto Thomson*. Aparte del efecto Joule, el calor que hay que ceder o extraer lateralmente a todo lo largo de los alambres para restablecer la distribución inicial de temperatura se llama *calor Thomson*.

Para medir el calor Thomson en una pequeña región de cualquier alambre es necesario producir un gradiente conocido de temperatura en la región y hacer pasar una corriente conocida aumentando o disminuyendo el gradiente. La velocidad a la que se transfiere el calor Thomson es igual a la velocidad a la que se disipa la energía eléctrica menos la velocidad a la que se conduce el calor. Como se puede calcular el efecto Joule y el calor conducido se conoce por experimentos previos, se puede obtener el calor Thomson. De estas medidas se pueden sacar las conclusiones siguientes:

- a. La velocidad con que se transfiere el calor Thomson en una región pequeña de un alambre que conduce una corriente I y que soporta una diferencia de temperatura dT es igual a $\sigma I dT$, siendo σ el *coeficiente Thomson*.
- b. El calor Thomson es reversible.
- c. El coeficiente Thomson depende del material del alambre y de la temperatura media de la pequeña región que se considera.

- d. Se acepta convencionalmente que σ tiene un valor positivo cuando una corriente de sentido opuesto al del gradiente de temperatura (de temperatura baja a alta) produce una absorción de calor por el conductor.

17.7. CORRIENTES ELECTRICA Y DE CALOR SIMULTANEAS EN UN CONDUCTOR

La aplicación de la termodinámica a los pares termoeléctricos ha tenido una larga e interesante historia. Lord Kelvin fue el primero en darse cuenta que los dos fenómenos irreversibles, el efecto Joule y la conducción de calor, no se podían eliminar eligiendo simplemente alambres de dimensiones adecuadas. Ya que si los alambres se eligen muy delgados para disminuir la conducción de calor, aumenta la resistencia eléctrica; mientras que si los alambres son gruesos para disminuir la resistencia eléctrica, aumenta la conducción de calor. A pesar de ello, Kelvin supuso que los efectos irreversibles podían ser ignorados en base a que parecían ser independientes de los efectos reversibles Peltier y Thomson. Considerando la transferencia puramente reversible de la unidad de carga eléctrica a través de un circuito termoeléctrico, Kelvin igualó a cero la suma de todos los cambios de entropía y dedujo relaciones que se han comprobado ampliamente y que indudablemente son correctas. Sin embargo, permanece el hecho indudable de que los efectos Seebeck, Peltier y Thomson están ligados de forma inextricable a los efectos irreversibles.

Bridgman, Tolman, Fine y Meixner intentaron resolver esta dificultad, pero los resultados no están enteramente libres de objeciones. La solución hay que hallarla en el tratamiento macroscópico de los flujos irreversibles acoplados desarrollado por Onsager, que fue introducido brevemente en el Capítulo 8. Lo que sigue es una versión simplificada del método de Onsager basada en los trabajos de H. B. Callen.

Una pequeña diferencia de temperatura ΔT establecida a través de un alambre perturba el equilibrio térmico y produce una corriente de calor I_Q . Dado que una fuente fría en un extremo del alambre gana entropía *procedente del alambre* en mayor proporción de la que la pierde hacia el alambre una fuente más caliente en el otro extremo, decimos que se produce entropía en el alambre a una velocidad

$$\frac{dS}{d\tau} = I_Q \frac{\Delta T}{T^2} = I_S \frac{\Delta T}{T},$$

donde I_S es la corriente de entropía igual a I_Q/T .

Una pequeña diferencia de potencial $\Delta \mathcal{E}$ establecida a través de un alambre perturba el equilibrio eléctrico y produce una corriente eléctrica I . Dado que una fuente a la temperatura T que mantiene el alambre a una temperatura uniforme gana entropía y no hay entrada de entropía en el alambre, decimos que la entropía se produce en el alambre a la velocidad

$$\frac{dS}{d\tau} = I \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}.$$

Cuando existen a través del alambre tanto una diferencia de temperatura ΔT como una diferencia de potencial $\Delta \mathcal{E}$, la velocidad de producción de entropía es la suma, o sea,

$$\frac{dS}{dt} = I_S \frac{\Delta T}{T} + I \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}.$$

Si la desviación del equilibrio no es demasiado grande, los flujos de entropía y de electricidad se acoplan de un modo sencillo, dependiendo ambos flujos *linealmente* de $\Delta T/T$ y $\Delta \mathcal{E}/T$, así:

$$I_S = L_{11} \frac{\Delta T}{T} + L_{12} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}, \quad (17-10)$$

y

$$I = L_{21} \frac{\Delta T}{T} + L_{22} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}. \quad (17-11)$$

Los coeficientes L_{11} y L_{22} tienen interpretación sencilla en términos de conductividades térmica y eléctrica, respectivamente. Las magnitudes L_{12} y L_{21} son coeficientes de acoplamiento. Representan el efecto de una diferencia de potencial sobre una corriente de entropía y el efecto de una diferencia de temperatura sobre una corriente eléctrica, respectivamente. Onsager demostró, mediante un criterio *microscópico*, que

$$L_{12} = L_{21}, \quad (17-12)$$

que se conoce como *relación de reciprocidad de Onsager*.

Si ΔT se hace igual ambas Ecuaciones (17-10) y (17-11) y después se dividen las ecuaciones, obtenemos

$$\left(\frac{I_S}{I} \right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}.$$

Igualmente, en ausencia de corriente eléctrica, la Ecuación (17-11) proporciona la relación

$$-\left(\frac{\Delta \mathcal{E}}{\Delta T} \right)_{I=0} = \frac{L_{21}}{L_{22}}.$$

Dado que la relación de Onsager proporciona que $L_{12} = L_{21}$, escribamos

$$\varepsilon = \frac{L_{12}}{L_{22}} = \frac{L_{21}}{L_{22}}.$$

Tenemos, por tanto, dos interpretaciones físicas diferentes de la magnitud ε :

$$\varepsilon = \begin{cases} \left(\frac{I_S}{I} \right)_{\Delta T=0} = \left(\frac{I_Q/T}{I} \right)_{\Delta T=0} \\ - \left(\frac{\Delta \mathcal{E}}{\Delta T} \right)_{I=0} = - \left(\frac{d\mathcal{E}}{dT} \right)_{I=0} \end{cases} \quad (17-13)$$

Así, se puede considerar ε como la *corriente de entropía por unidad de corriente eléctrica* a una temperatura dada, o como el *cambio de diferencia de potencial por unidad de cambio de temperatura* a corriente eléctrica cero. Debido a esta última interpretación física, ε se llama *coeficiente de Seebeck* de una sustancia y es una función de la temperatura y de la naturaleza de la sustancia.

17.8. EFECTOS SEEBECK Y PELTIER

Consideremos el par termoelectrónico ilustrado en la Figura 17.4. La soldadura e de los conductores A y B se mantiene a la temperatura T mientras que las dos uniones c y d , cada una con cobre, se mantienen a la temperatura T_R (usualmente la del hielo). Los dos alambres de cobre designados por C se conectan a los bornes de latón de un potenciómetro, formando otras dos uniones, cada una de las cuales está a la temperatura ambiente T_0 . Se supone que el potenciómetro está equilibrado, de manera que $I=0$ y $\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_b$ es la fem Seebeck \mathcal{E}_{AB} .

La segunda relación de (17-13), es decir,

$$\left(\frac{d\mathcal{E}}{dT} \right)_{I=0} = -\varepsilon,$$

se puede aplicar a cada uno de los conductores A , B y C —siendo los coeficientes de Seebeck ε_A , ε_B y ε_C —. Integrando de un extremo a otro de cada alambre, tenemos

$$\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_c = \int_{T_0}^{T_R} \varepsilon_C dT,$$

$$\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_e = \int_{T_R}^T \varepsilon_A dT,$$

$$\mathcal{E}_e - \mathcal{E}_d = \int_T^{T_R} \varepsilon_B dT,$$

y

$$\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_b = \int_{T_R}^{T_0} \varepsilon_C dT.$$

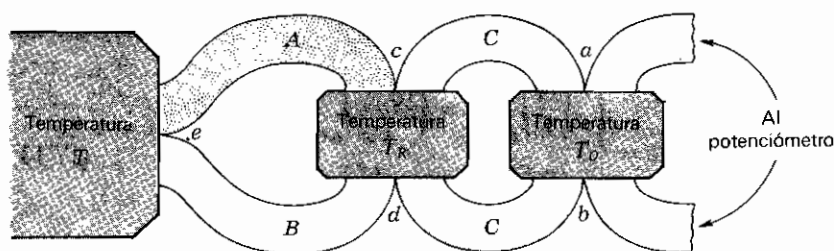


Figura 17.4. Termopar formado por los alambres *A* y *B* unidos a los alambres de cobre *C* y *C* a los bornes de conexión de un potenciómetro. (Véase Figura 1.10.)

Cuando se suman estas ecuaciones, el lado izquierdo se hace $\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_b = \mathcal{E}_{AB}$. En el lado derecho se anulan los términos primero y último, de manera que

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^T (\epsilon_A - \epsilon_B) dT. \quad (17-14)$$

Si los coeficientes Seebeck de *A* y *B* se conocen como funciones de *T*, la fem del par termoeléctrico hecho uniendo *A* y *B* y manteniendo las uniones a T_R y *T* se podrá calcular efectuando la integración indicada en la Ecuación (17-14).

Un par termoeléctrico formado por dos metales es muy adecuado como termómetro. A bajas temperaturas se debe usar un potenciómetro muy sensible y a temperaturas altas son indispensables metales de altos puntos de fusión. Se pueden hacer soldaduras con muy baja capacidad calorífica, de forma que reaccionen rápidamente a los cambios de temperatura. Como consecuencia de ello, la termometría ha sido la aplicación principal de la termoelectricidad desde su descubrimiento por Seebeck en 1821. Dado que

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^T (\epsilon_A - \epsilon_B) dT,$$

resulta que

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^T (\epsilon_A - \epsilon_C) dT - \int_{T_R}^T (\epsilon_B - \epsilon_C) dT,$$

$$\text{o} \quad \mathcal{E}_{AB} = \mathcal{E}_{AC} - \mathcal{E}_{BC}. \quad (17-15)$$

Por tanto, si se elige el platino como *C*, dos tablas de valores de la fem térmica —una para el metal *A* y el platino y la otra para el metal *B* y el

platino— permiten hallar \mathcal{E}_{AB} . Estas tablas se dan en *AIP Handbook* para muchos metales diferentes.

Cuando una corriente eléctrica atraviesa una unión de dos conductores diferentes a una misma temperatura, el calor que se debe suministrar o quitar, sobre y por encima del calor Joule, para mantener la unión a temperatura constante es lo que ya hemos descrito antes como calor Peltier. Este se puede calcular en términos de los coeficientes Seebeck como sigue. Consideremos la termounión e de la Figura 17.4, ilustrada con mayor detalle en la Figura 17.5. Aunque la unión está a temperatura uniforme, hay una corriente de calor I_{QA} en la unión y una corriente de calor diferente I_{QB} fuera de la unión, ambas transportadas junto con la corriente eléctrica I , que se ha tomado arbitrariamente en el sentido de A a B . La diferencia entre I_{QA} e I_{QB} debe transferirse juntamente con $I^2 R_j$ (siendo R_j la resistencia de la unión) para mantener la temperatura constante. Llamando I'_Q a esta corriente de calor, tenemos

$$I'_Q = I^2 R_j + (I_{QA})_{\Delta T=0} - (I_{QB})_{\Delta T=0}.$$

Por definición, el calor Peltier es

$$\pi_{AB} I = I'_Q - I^2 R_j = (I_{QA})_{\Delta T=0} - (I_{QB})_{\Delta T=0}.$$

Ya que la primera parte de la Ecuación (17-13) define ε como $(I_S/I)_{\Delta T=0}$ y dado que $I_S = I_Q/T$, se deduce que

$$I_{QA} = IT\varepsilon_A \quad \text{y} \quad I_{QB} = IT\varepsilon_B.$$

Por consiguiente, el coeficiente Peltier resulta

$$\pi_{AB} = T(\varepsilon_A - \varepsilon_B). \quad (17-16)$$

17.9. EFECTO THOMSON Y ECUACIONES DE KELVIN

Consideremos el par termoelectrónico de la Figura 17.6 que consiste en dos alambres A y B con la soldadura de prueba a la temperatura T y la de

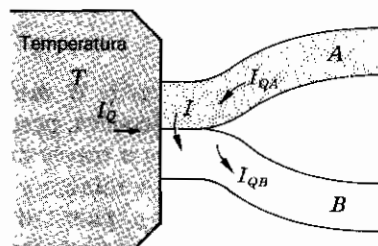


Figura 17.5. Termounión de los conductores A y B a temperatura constante y uniforme T . El calor Peltier es la diferencia entre I'_Q y $I^2 R_j$.

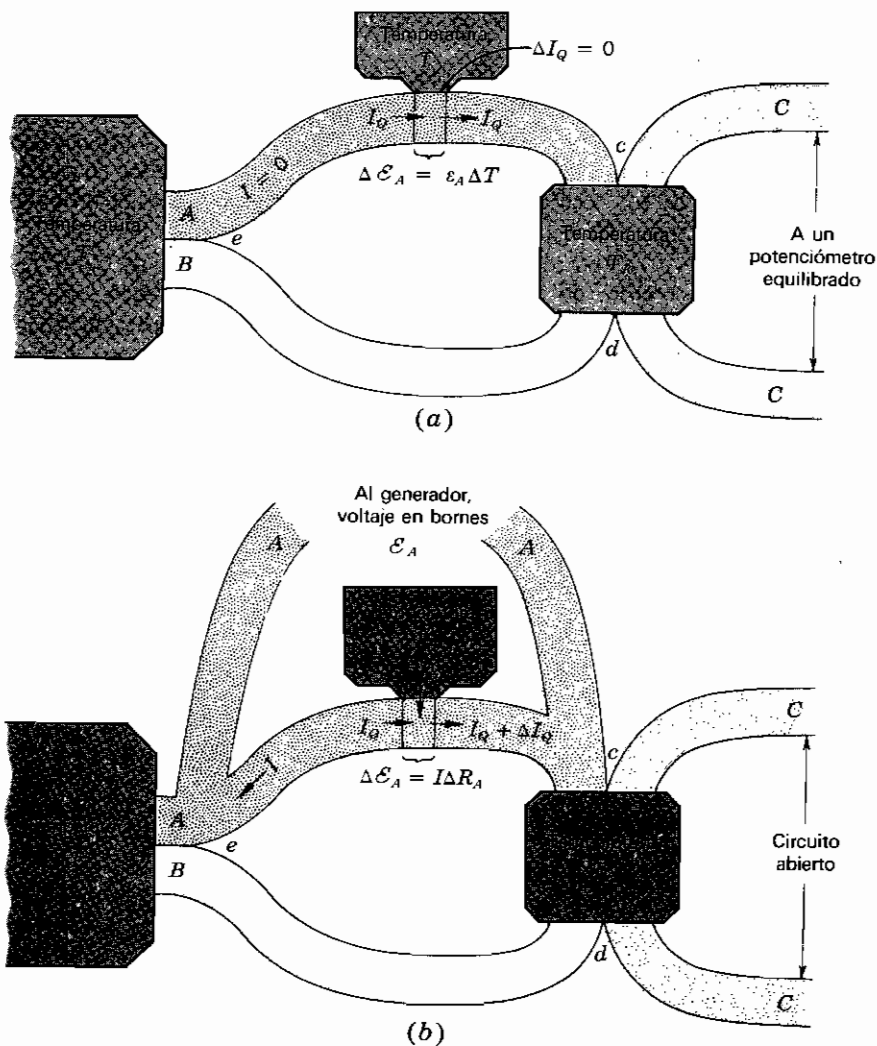


Figura 17.6. (a) En ausencia de corriente eléctrica no hay flujo de calor entre una parte del alambre A a la temperatura T y su fuente de calor a T . (b) En presencia de corriente eléctrica, la transferencia de calor entre una parte del hilo A a temperatura T y su fuente de calor a T es igual a $\Delta I_Q = I^2 \Delta R - I \sigma_A \Delta T$.

referencia a T_R . Si el par termoelectrico es un circuito abierto o está conectado a un potenciómetro equilibrado, no habrá corriente eléctrica, pero sí habrá una corriente de calor y una distribución de temperatura a través de los alambres. Supongamos ahora que el alambre A se pone en contacto en cada punto con una fuente de calor de la misma temperatura que el punto, de forma que no haya intercambio de calor entre A y las fuentes. Esta situación

se ilustra en la Figura 17.6a, pero sólo se muestra una sola de las dos fuentes —la que está a la temperatura T en contacto con una pequeña porción del alambre A , a través de la cual hay una diferencia de temperatura ΔT y una diferencia de potencial $\Delta \mathcal{E}_A = \varepsilon_A \Delta T$ —. La corriente de calor I_Q que entra en esta porción es igual a la corriente de calor que sale de ella.

Supongamos ahora que se abre el circuito del potenciómetro y se conecta un generador exterior al alambre A (con la ayuda de alambres de conexión del mismo material que A) y que se ajusta el voltaje en bornes del generador hasta que tenga exactamente el valor $\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_e = \int_{T_0}^T \varepsilon_A dT$. Ahora existirá en el alambre A una corriente de magnitud $I = \mathcal{E}_A / R_A$ y la distribución de temperatura en el alambre A se alterará tanto por la disipación de Joule como por el efecto Thomson. Referente a la Figura 17.6b, vemos que la pequeña porción de alambre A en contacto con la fuente a la temperatura T tiene las siguientes características:

1. Soporta una diferencia de temperatura ΔT .
2. Soporta una diferencia de potencial $\Delta \mathcal{E}_A = \varepsilon_A \Delta T$.
3. Transporta una corriente eléctrica $I = \Delta \mathcal{E}_A / \Delta R_A$.
4. Entra en ella una corriente de calor I_Q .
5. Sale de ella una corriente de calor diferente $I_Q + \Delta I_Q$.
6. Intercambia calor $I^2 \Delta R_A$ (efecto Joule) y $I \sigma_A \Delta T$ (efecto Thomson) con la fuente de calor en contacto con ella. Por tanto,

$$\Delta I_Q = I^2 \Delta R_A - I \sigma_A \Delta T$$

$$= I \Delta \mathcal{E}_A - I \sigma_A \Delta T,$$

$$\text{o} \quad \Delta I_Q = I \varepsilon_A \Delta T - I \sigma_A \Delta T. \quad (17-17)$$

Como antes, $I_Q = I T \varepsilon_A$ y, por tanto, un pequeño cambio viene dado por

$$\Delta I_Q = I \varepsilon_A \Delta T + I T \Delta \varepsilon_A. \quad (17-18)$$

De las Ecuaciones (17-17) y (17-18) se deduce que

$$-I \sigma_A \Delta T = I T \Delta \varepsilon_A,$$

$$\text{o} \quad \sigma_A = -T \frac{d\varepsilon_A}{dT}.$$

De manera similar, en un punto sobre el alambre B que está a la temperatura T ,

$$\sigma_B = -T \frac{d\varepsilon_B}{dT};$$

y finalmente,

$$\sigma_A - \sigma_B = -T \frac{d}{dT} (\varepsilon_A - \varepsilon_B). \quad (17-19)$$

Recopilemos ahora las tres ecuaciones para los tres efectos termoeléctricos reversibles:

Efecto Seebeck

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^T (\varepsilon_A - \varepsilon_B) dT. \quad (17-14)$$

Efecto Peltier

$$\pi_{AB} = T(\varepsilon_A - \varepsilon_B). \quad (17-16)$$

Efecto Thomson

$$\sigma_A - \sigma_B = -T \frac{d}{dT} (\varepsilon_A - \varepsilon_B). \quad (17-19)$$

Obsérvese que todas se expresan en términos de la diferencia de dos coeficientes Seebeck, de manera que si se conocen ε_A y ε_B como funciones de T , se puede obtener \mathcal{E}_{AB} por integración, π_{AB}/T sin otros cálculos y $(\sigma_A - \sigma_B)/T$ por diferenciación.

Si diferenciamos la Ecuación (17-14) respecto a T , manteniendo constante T_R , obtenemos $d\mathcal{E}_{AB}/dT = \varepsilon_A - \varepsilon_B$. Comparando esto con la Ecuación (17-16) vemos que

$$\frac{\pi_{AB}}{T} = \frac{d\mathcal{E}_{AB}}{dT}, \quad (17-20)$$

que es la *primera ecuación de Kelvin*.

Si sustituimos el valor $d\mathcal{E}_{AB}/dT = \varepsilon_A - \varepsilon_B$ en la Ecuación (17-19) obtenemos

$$\frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = -\frac{d^2\mathcal{E}_{AB}}{dT^2}, \quad (17-21)$$

que es la *segunda ecuación de Kelvin*. Las ecuaciones de Kelvin con frecuencia se han comprobado experimentalmente.

17.10. REFRIGERACION TERMOELECTRICA

Los pares termoelectricos metalicos no son adecuados para extraer calor por el efecto Peltier debido a que la diferencia entre los coeficientes Seebeck es demasiado pequena. Para producir cubos de hielo, T tendria que ser proxima a 270 K. Usando una corriente de unos 20 A y unos 10 pares termoelectricos en serie podriamos obtener una corriente de calor Peltier igual a

$$\dot{Q} = 270 \text{ K}(\varepsilon_A - \varepsilon_B) \times 20 \text{ A} \times 10.$$

Si las termouniones fuesen de Cu y Fe, $\varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Fe}} = 13.7 \mu\text{V/K}$, \dot{Q} seria solamente 0.74 W.

En 1838, Lenz probó pares termoelectricos de Sb y Bi, con

$$\varepsilon_{\text{Sb}} - \varepsilon_{\text{Bi}} = 109 \mu\text{V/K},$$

y consiguió convertir en hielo una gota de agua. Las grandes corrientes que se necesitan, la enorme cantidad de conducción Fourier y la gran disipación de calor de Joule son causa de un coeficiente de rendimiento muy bajo, de forma que no apareció ningún refrigerador comercial por efecto Peltier en el mercado durante más de un siglo después del experimento de Lenz. El principal avance se produjo cuando se halló que los compuestos semiconductores tenían grandes coeficientes Seebeck, buena conductividad eléctrica y baja conductividad térmica. Así un par termoelectrico del tipo $p \text{ Si}_{0.78} \text{Ge}_{0.22}$, unido a uno de tipo $n \text{ Si}_{0.78} \text{Ge}_{0.22}$, tiene un valor de $\varepsilon_A - \varepsilon_B$ igual a $646 \mu\text{V/K}$, de manera que 10 termopares a 270 K con una corriente de 20 A producen una corriente de calor Peltier de 35 W. Estos valores hacen económicamente factible el refrigerador Peltier. Un refrigerador de este tipo se ilustra esquemáticamente en la Figura 17.7. El progreso de la refrigeración Peltier desde 1821 se muestra en la Tabla 17.4.

17.11. PROPIEDADES DE UN GAS DE FOTONES

Se denomina *radiación del cuerpo negro* a la radiación electromagnética en equilibrio con las paredes interiores de una cavidad vacía. Si las paredes están a una temperatura uniforme, la distribución de frecuencias y la energía de cada banda de frecuencia son independientes de la naturaleza de las paredes y dependen sólo de la temperatura y del volumen. La imagen cuántica de la radiación en la cavidad es la de un gas de fotones con frecuencias muy diferentes, pero moviéndose todos con una velocidad constante c y completamente independientes entre sí. Todos los fotones de la misma frecuencia constituyen un conjunto de partículas que satisface las condiciones de *indistinguibilidad e independencia* (ausencia de interacción) mejor que cualquier sistema de moléculas o de electrones.

La peculiaridad más sorprendente de un gas de fotones es que el número

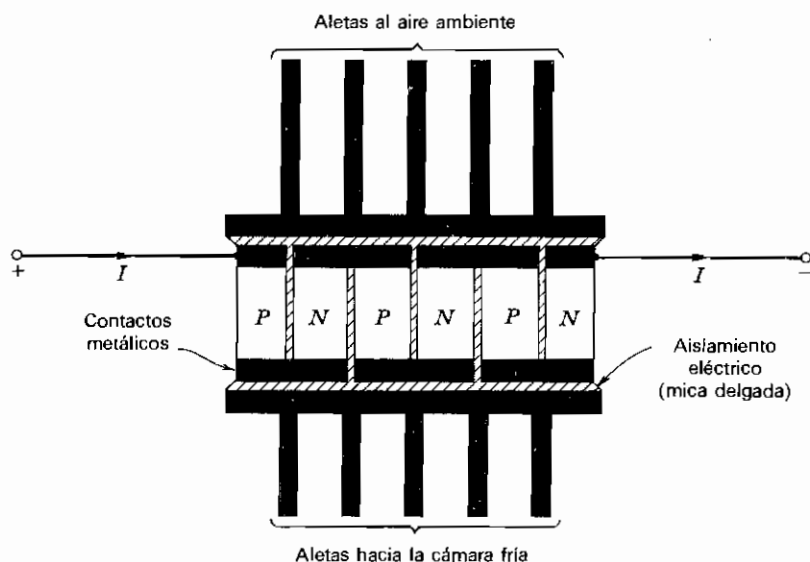


Figura 17.7. Esquema de un frigorifico termoelectrico.

total de fotones de todas las frecuencias no es constante. Al acercarse al equilibrio, algunos fotones son absorbidos por átomos, y otros fotones, quizá de frecuencias diferentes, vuelven a ser emitidos. Por tanto, durante el acercamiento al equilibrio, aunque la *energía* total de los fotones pueda permanecer constante, el *número* total no lo es.

El número de estados cuánticos asociados con la energía cinética de traslación de las moléculas de un gas es enormemente mayor que el número de moléculas que pueden ocupar estos estados. Muy pocos de los estados disponibles pueden ser ocupados al mismo tiempo, y cuando un estado está ocupado es muy improbable que contenga más de una molécula. Con

Tabla 17.4. Refrigeración Peltier

Termounión	T , K	I , A	Núm. de pares	$\varepsilon_A - \varepsilon_B$, $\mu\text{V/K}$	Flujo de calor Peltier, W
Fe-Cu (1821)	270	20	10	13.7	0.74
Sb-Bi (1838)	270	20	10	109	5.9
$\text{Bi}_2\text{Te}_3(p)\text{-Bi}_2\text{Te}_3(n)$ (1963)	270	20	10	423	23
$\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}(p) - \text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}(n)$ (1978)	270	20	10	646	35

electrones, sin embargo, el número de estados cuánticos y el número de electrones son comparables. La exigencia del principio de Pauli, que limita cada estado a dos electrones a lo sumo, asegura, por tanto, el llenado completo de todos los estados de bajo nivel hasta un nivel llamado *nivel de Fermi*. Con los fotones, la situación es diferente. Dado que el número total de fotones no es constante, no hay relación clara entre el número de fotones de frecuencia ν y el número de estados cuánticos g_ν disponibles para estos fotones. El principio de Pauli no se aplica a los fotones, de manera que *puede haber cualquier número de fotones en el mismo estado de energía*.

La energía cinética de traslación de una molécula o de un electrón que se mueven en una caja cúbica de lado L viene dada por la conocida expresión de la Ecuación (11-1),

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2),$$

donde las n son números enteros grandes. Si se toman las n como coordenadas rectangulares, el lugar geométrico de todos los puntos de este espacio correspondientes a un valor ε_i de la energía es la superficie de la esfera

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{8mL^2\varepsilon_i}{h^2},$$

con un radio $r = 2L(2m\varepsilon_i)^{1/2}/h$. Dado que las n son enteros, un volumen unidad en este espacio contiene un estado cuántico. El número de estados cuánticos $g_i d\varepsilon_i$ correspondientes a un nivel de energía situado entre ε_i y $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$ es $\frac{1}{8}$ del volumen de una capa esférica de radio r . Así,

$$\begin{aligned} g_i d\varepsilon_i &= \frac{1}{8} \cdot 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{1}{8} \cdot 4\pi \frac{4L^2}{h^2} 2m\varepsilon_i \frac{2L}{h} (2m)^{1/2} \varepsilon_i^{-1/2} d\varepsilon_i \\ &= 2\pi L^3 \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon_i^{1/2} d\varepsilon_i. \end{aligned}$$

Este resultado apareció en la discusión sobre los electrones libres en los metales en la Ecuación (12-22).

Esta ecuación debe ser válida también para los fotones, pero no está en forma adecuada, ya que los fotones tienen masa nula en reposo. Para aplicarla a los fotones, la escribiremos en términos del momento p , siendo $\varepsilon = p^2/2m$. Hagamos que $g_p dp$ represente el número de estados cuánticos

correspondientes a momentos comprendidos entre p y $p + dp$. Entonces, dado que $L^3 = V$,

$$\begin{aligned} g_p dp &= 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{p}{(2m)^{1/2}} \frac{1}{2m} 2p dp \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp. \end{aligned}$$

Habiéndonos librado de m , expresemos los resultados en términos de la frecuencia ν usando la ecuación de Broglie,

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}.$$

Sea $g_\nu d\nu$ el número de estados cuánticos entre ν y $\nu + d\nu$. Entonces

$$g_\nu d\nu = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{h^2 \nu^2}{c^2} \frac{h}{c} d\nu.$$

Finalmente, duplicando este resultado para incluir los fotones con ambas clases de polarización,

$$\boxed{g_\nu d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^3 d\nu.} \quad (17-22)$$

17.12. ESTADISTICA BOSE-EINSTEIN APLICADA A LOS FOTONES

Consideremos una cavidad vacía, con paredes perfectamente reflectantes, que contenga un total de N fotones, de los cuales N_ν tienen una frecuencia ν . Supongamos que dentro de la cavidad hay una partícula de carbón con capacidad calorífica despreciable. Como la partícula de carbón absorbe y reemite fotones, cualquier cambio de energía que resulte será tan pequeño que la energía total de la radiación se puede considerar constante. Necesitamos una expresión para el número de modos en que N_ν fotones pueden distribuirse entre g_ν estados cuánticos sin restricción alguna en cuanto al número de fotones en cualquier estado. Representemos los fotones idénticos indistinguibles por aspas, $\times \times \times$; y los estados cuánticos por separaciones verticales, $\times \times \times | \times | \times \times$, etc. Una típica distribución de fotones entre varios estados podría ser así

$$\times \times \times | \times | \times \times | \times \times \times \times \times | \times \times | \times \times \times.$$

Este simbolismo representa tres fotones en el primer estado, uno en el segundo, dos en el tercero, etc. Nótese que sólo se requieren cinco líneas verticales para representar seis estados; por tanto, el número total de símbolos para representar N_v fotones y g_v estados es $N_v + g_v - 1$. El número total de permutaciones de $N_v + g_v - 1$ símbolos es $(N_v + g_v - 1)!$, expresión que es excesivamente grande. Para tener en cuenta el hecho de que los fotones son indistinguibles, debemos dividir por $N_v!$; y para indicar que las líneas que representan particiones son indistinguibles, debemos dividir por $(g_v - 1)!$. Se introduce un error muy pequeño sustituyendo $(g_v - 1)$ por g_v ; por tanto, extendiendo la suma a todas las frecuencias, la probabilidad termodinámica se hace

$$\Omega_{BE} = \prod_v \frac{(N_v + g_v)!}{N_v! g_v!}. \quad (17-23)$$

Esta es la probabilidad adecuada a la *estadística Bose-Einstein*.

Para hallar la distribución de fotones entre las frecuencias en equilibrio, hallamos el máximo de $\ln \Omega_{BE}$ sujeto a *una sola* restricción, a saber, que $\sum N_v h\nu = U = \text{const}$. Tenemos

$$\ln \Omega_{BE} = \sum \ln (N_v + g_v)! - \sum \ln N_v! - \sum \ln g_v!;$$

y usando la aproximación de Stirling, $\ln x! = x \ln x - x$,

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{BE} &= \sum (N_v + g_v) \ln (N_v + g_v) - \sum (N_v + g_v) \\ &\quad - \sum N_v \ln N_v + \sum N_v - \sum g_v \ln g_v + \sum g_v. \end{aligned}$$

Después de algunas simplificaciones,

$$\ln \Omega_{BE} = \sum (N_v + g_v) \ln (N_v + g_v) - \sum N_v \ln N_v - \sum g_v \ln g_v,$$

y
$$U = \sum N_v h\nu.$$

Aplicando el método de multiplicadores de Lagrange, tenemos

$$d \ln \Omega_{BE} = \sum [1 + \ln (N_v + g_v)] dN_v - \sum (1 + \ln N_v) dN_v = 0,$$

$$\text{o} \quad d \ln \Omega_{BE} = \sum \ln \frac{N_v + g_v}{N_v} dN_v = 0, \quad (17-24)$$

con una restricción, a saber,

$$dU = \sum h\nu dN_v = 0.$$

Multipliando esta última ecuación por $-\beta$ y sumando, tenemos

$$\ln \left(1 + \frac{g_v}{N_v} \right) - \beta h\nu = 0, \quad (17-25)$$

$$1 + \frac{g_v}{N_v} = e^{\beta h\nu},$$

y

$$N_v = \frac{g_v}{e^{\beta h\nu} - 1}. \quad (17-26)$$

Para hallar el significado físico de β , consideremos el gas de fotones como un sistema termodinámico con una entropía $S = k \ln \Omega_{BE}$. Entonces, de la Ecuación (17-24),

$$dS = k d \ln \Omega_{BE} = k \sum \ln \left(1 + \frac{g_v}{N_v} \right) dN_v;$$

y de la Ecuación (17-25), en el equilibrio,

$$\ln \left(1 + \frac{g_v}{N_v} \right) = \beta h\nu.$$

Sustituyendo, tenemos

$$dS = k \sum \beta h\nu dN_v.$$

Pero dado que $U = \sum N_v h\nu$ y $dU = \sum h\nu dN_v$,

$$dS = k\beta dU.$$

Mientras el volumen sea constante, $dS/dU = 1/T$ y

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

como siempre. Sustituyendo en la Ecuación (17-26) los valores de g_v y β , obtenemos

$$N_v = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Designando por $U_\nu d\nu$ la energía correspondiente al intervalo de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$, entonces

$$U_\nu d\nu = N_\nu h\nu d\nu$$

$$= \frac{8\pi Vh}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

La *densidad de energía espectral* u_ν se define como U_ν/V , de modo que finalmente

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (17-27)$$

que es la *ecuación de la radiación de Planck*.

17.13. PIROMETRO OPTICO

Para medir temperaturas por encima del intervalo de los pares termoelectrónicos y de los termómetros de resistencia, se usa un *pirómetro óptico*. Como se muestra en la Figura 17.8, consiste esencialmente en un anteojo T en cuyo tubo va montado un filtro de cristal rojo y una pequeña lámpara eléctrica L . Cuando se dirige el pirómetro hacia un horno, un observador que mira a través del anteojo ve el filamento oscuro de la lámpara contra el fondo

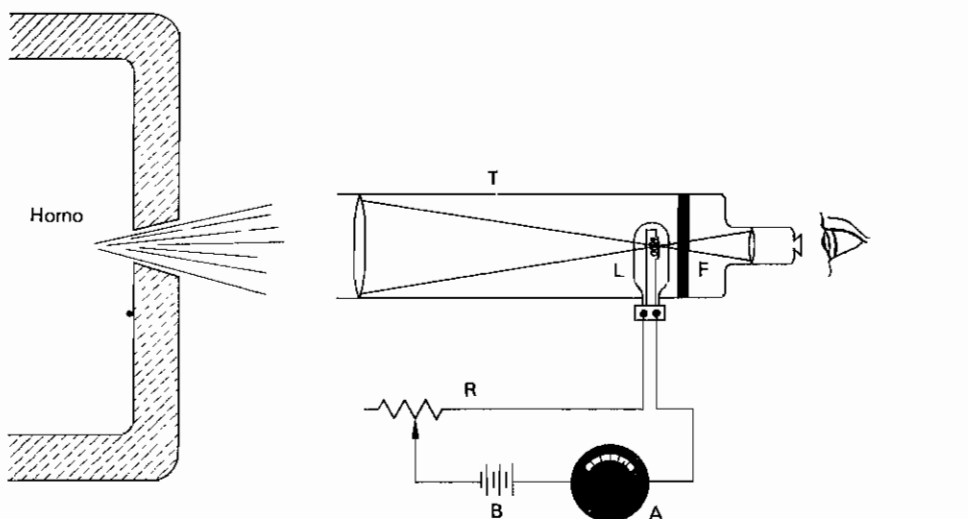


Figura 17.8. Características principales del pirómetro óptico.

brillante del horno. El filamento de la lámpara se conecta a una batería B y a un reóstato R . Girando el botón del reóstato, se puede aumentar gradualmente la corriente en el filamento —y, por tanto, su brillo— hasta que justamente el brillo del filamento alcanza el brillo del fondo del horno. A partir de un calibrado previo del instrumento a temperaturas conocidas, se puede señalar la escala del amperímetro A para leer directamente la temperatura desconocida. Dado que no se requiere que ninguna parte del instrumento esté en contacto con el cuerpo caliente, el pirómetro óptico se puede usar a temperaturas superiores al punto de fusión de muchos metales.

Para comprender cómo se calibra un pirómetro óptico a temperaturas superiores al punto del oro, volvamos a escribir la ecuación de Planck, Ecuación (17-27), en términos de la longitud de onda en lugar de la frecuencia. Sea $u_\lambda d\lambda$ la densidad de energía de la radiación dentro del intervalo de longitud de onda λ y $\lambda + d\lambda$. Entonces, como $v = c/\lambda$ y $|dv| = (c/\lambda^2)|d\lambda|$,

$$u_\lambda d\lambda = 8\pi hc \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \quad (17-28)$$

Supongamos que un pirómetro óptico se enfoca sobre un cuerpo negro en el punto de fusión normal del oro, llamado *punto oro* (1337.58 K), y que se anota la corriente necesaria para que el filamento de la lámpara desaparezca. Supongamos ahora que se enfoca otro cuerpo negro a una temperatura T más alta *con el mismo pirómetro y la misma corriente*, pero a través de un disco equipado con una abertura en forma de sector cuyo ángulo θ se puede variar a voluntad. Al hacer girar rápidamente el disco, transmite la misma fracción $\theta/2\pi$ de la radiación de todas las longitudes de onda. A medida que se hace θ más pequeño, la radiación se hace más oscura hasta ser igual a la del cuerpo negro en el punto oro. En este caso,

$$\frac{u_\lambda(T_{Au})}{u_\lambda(T)} = \frac{\theta}{2\pi};$$

y usando la ecuación de Planck,

$$\frac{e^{c_2/\lambda T} - 1}{e^{c_2/\lambda T_{Au}} - 1} = \frac{\theta}{2\pi}. \quad (17-29)$$

siendo $c_2 = hc/k = 0.014388$ m/K. La longitud de onda transmitida por el filtro se elige a menudo en la región del rojo, donde $\lambda = 6.5 \times 10^{-7}$ m y, como se ha dicho antes, $T_{Au} = 1337.58$ K. Resolviendo la Ecuación (17-29) para T se obtiene la temperatura del cuerpo negro desconocida.

Si el filtro rojo transmitiese solamente una banda muy estrecha de longitud de onda y todos los cuerpos cuyas temperaturas se deben medir fuesen cuerpos negros, todo estaría en regla y no serían necesarias otras ideas físicas ni instrumentos. Sin embargo, no es este el caso. Hay que hacer

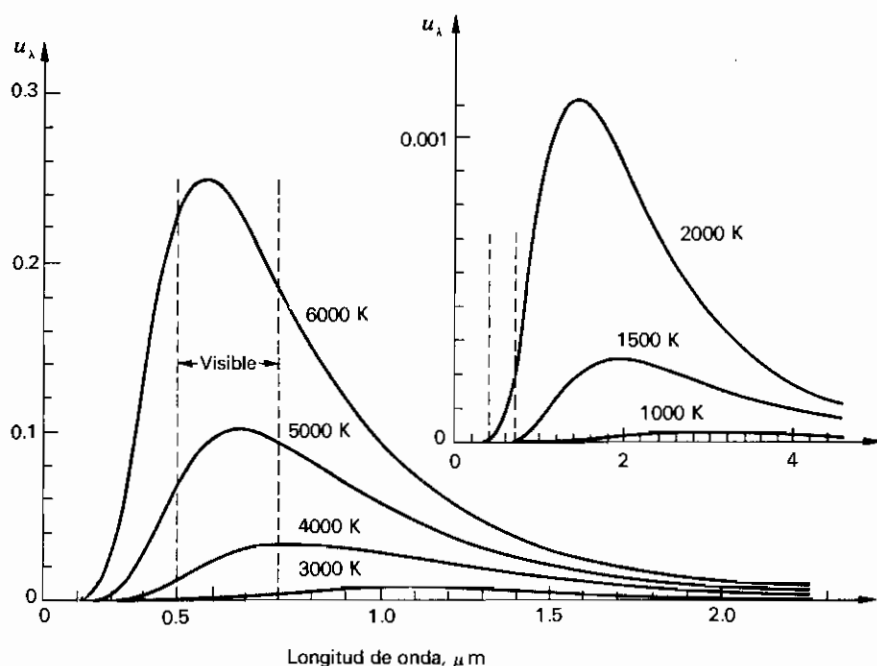


Figura 17.9. Variación de la densidad espectral de la radiación del cuerpo negro a diferentes temperaturas, según la ecuación de Planck.

correcciones complicadas y difíciles para tener en cuenta la anchura de banda finita necesaria para la comparación visual, así como la desviación respecto de las condiciones de cuerpo negro. Estos detalles, sin embargo, son para los especialistas.

17.14. LAS LEYES DE WIEN Y DE STEFAN-BOLTZMANN

La ecuación de Planck, expresada en términos de longitud de onda, toma la forma

$$u_{\lambda} d\lambda = 8\pi hc \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1}.$$

Se ha representado en la Figura 17.9 para siete temperaturas diferentes. Se puede ver que cuanto más alta es la temperatura, menor es la longitud de onda λ_m a la cual la densidad de energía es máxima. Para ver cómo λ_m depende de T , observemos que u_{λ} es máxima cuando $\lambda^5(e^{hc/\lambda kT} - 1)$ es un mínimo. Así,

$$\frac{d}{d\lambda} [\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)] = 0,$$

o sea,
$$5\lambda^4(e^{hc/\lambda kT} - 1) + \lambda^5 e^{hc/\lambda kT} \left(-\frac{hc}{kT} \frac{1}{\lambda^2} \right) = 0.$$

Para el máximo, λ debe satisfacer, por tanto, la ecuación

$$1 - e^{-hc/\lambda kT} = \frac{1}{5} \frac{hc}{\lambda kT},$$

o sea,
$$1 - e^{-x} = \frac{x}{5}.$$

Esta es una ecuación trascendente cuya solución se obtiene simplemente trazando dos curvas, $y = 1 - e^{-x}$ y $y = x/5$, y observando el valor x_m en el punto de intersección. Esto se ha hecho en la Figura 17.10, en la que el punto de intersección se halla en 4.96. Por tanto,

$$x_m = \frac{hc}{\lambda_m kT} = 4.96,$$

o
$$\lambda_m T = \frac{hc}{4.96k} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3 \times 10^8 \text{ m/s}}{4.96 \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}};$$

de donde

$$\boxed{\lambda_m T = 2.90 \text{ mm} \cdot \text{K}}, \quad (17-30)$$

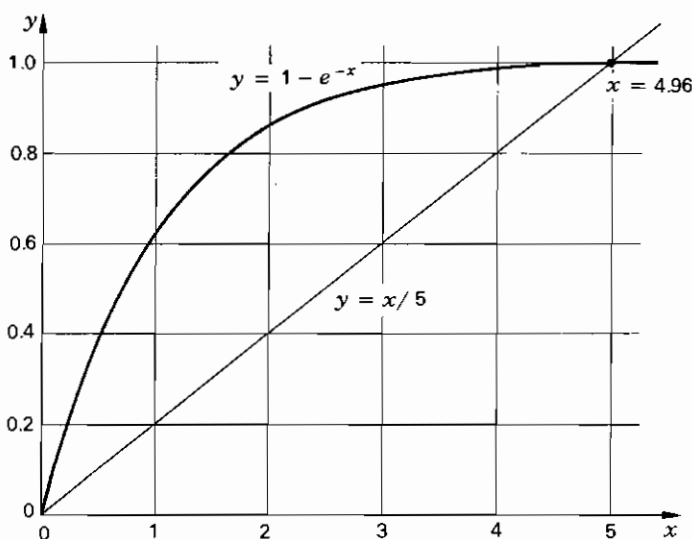


Figura 17.10. Resolución gráfica de la ecuación $1 - e^{-x} = x/5$.

conocida como *ley de Wien*. A $T=2000$ K, $\lambda_m=1.45$ μm , mientras que a $T=6000$ K, $\lambda_m \approx 0.5$ μm , como muestra la Figura 17.9.

Volvamos a la ecuación de Planck expresada en términos de frecuencia,

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (17-27)$$

La densidad de energía total u es

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Si hacemos $x=h\nu/kT$, entonces

$$u = \frac{8\pi k^4 T^4}{h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Se mencionó en la Sección 12.2, al evaluar la capacidad calorífica de un cristal en el límite cuando T se acerca a cero, que

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} &= 3! \zeta(4) \\ &= 6 \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}. \end{aligned}$$

Por tanto,
$$u = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} T^4. \quad (17-31)$$

Admitamos sin probarlo que la emitancia radiante \mathcal{R}_B de las paredes de una cavidad en la que la radiación del cuerpo negro está en equilibrio se puede relacionar con la densidad de energía total u mediante la relación siguiente:

$$\mathcal{R}_B = \frac{c}{4} u = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} T^4.$$

Esta es la famosa *ley de Stefan-Boltzmann*, mencionada en el Capítulo 4 y escrita $\mathcal{R}_B = \sigma T^4$. Tenemos

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} \\ &= \frac{2 \times (3.14)^5 \times (1.38)^4 \times 10^{-92} (\text{J/K})^4}{15 \times (6.63)^3 \times 10^{-102} (\text{J} \cdot \text{s})^3 \times 9 \times 10^{16} (\text{m/s})^2} \\ &= 56.3 \frac{\text{nW}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4}, \end{aligned}$$

que está de acuerdo con los valores experimentales.

17.15. PRESION DE RADIACION; RADIACION DEL CUERPO NEGRO COMO UN SISTEMA TERMODINAMICO

La representación cuántica de la radiación en una envoltura es muy similar a la de un gas. Si el volumen es V , imaginemos fotones de frecuencias muy diferentes y tomemos como muestra N_ν fotones de frecuencia ν . Cada fotón tiene una energía $h\nu$ y una velocidad constante c . Un fotón no tiene masa en reposo. Su masa se debe a la velocidad, de manera que $mc^2 = h\nu$, o

$$m = \frac{h\nu}{c^2}.$$

En la teoría cinética de un gas ideal que se trató en el Capítulo 5 se demostró que la presión ejercida por N moléculas sobre la pared de un recipiente de volumen V era [véase Ec. (5-21)]

$$P = \frac{1}{3} \left(\frac{N}{V} \right) m \langle w^2 \rangle,$$

siendo $\langle w^2 \rangle$ la velocidad cuadrática media. Como todos los fotones tienen la velocidad c , la contribución a la presión P_ν de aquellos fotones con frecuencia ν viene dada por la expresión

$$\begin{aligned} P_\nu &= \frac{1}{3} \frac{N_\nu}{V} \frac{h\nu}{c^2} c^2 \\ &= \frac{1}{3} \frac{N_\nu h\nu}{V} = \frac{1}{3} u_\nu \end{aligned}$$

y, para la presión total,

$$P = \frac{1}{3} \sum u_\nu,$$

o

$$\boxed{P = \frac{u}{3}}. \quad (17-32)$$

La radiación del cuerpo negro, por tanto, se especifica completamente por la presión de la radiación, el volumen de la radiación y la temperatura de las paredes con las que la radiación está en equilibrio. Esta temperatura se llama a veces *temperatura de la radiación*, por conveniencia. Hablando estrictamente, la temperatura no se aplica a la radiación, sino a la materia en equilibrio con la radiación.

Puesto que la radiación del cuerpo negro se describe por las coordenadas P , V y T , se puede tratar como un sistema hidrostático y se le puede aplicar

cualquiera de las ecuaciones deducidas en el Capítulo 9. Se puede obtener un resultado particularmente importante a partir de la ecuación de la energía

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (9-18)$$

Como que $U = Vu$ y $P = u/3$, donde u es función de sólo la temperatura T , la ecuación de la energía se transforma en

$$u = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3}$$

y se reduce a

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T}.$$

Por integración, se obtiene

$$\ln u = \ln T^4 + \ln b,$$

o

$$u = bT^4,$$

que está de acuerdo con la Ecuación (17-31).

Dado que $P = u/3$ y $u = bT^4$, la ecuación de estado de la radiación del cuerpo negro toma la interesante forma

$$P = \frac{b}{3} T^4, \quad (17-33)$$

y

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{dP}{dT} = \frac{4}{3} bT^3.$$

Y como $U = VbT^4$,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4VbT^3. \quad (17-34)$$

La primera ecuación $T dS$,

$$T dS = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV,$$

se transforma, por tanto, en

$$T dS = 4VbT^3 dT + \frac{4}{3}bT^4 dV, \quad (17-35)$$

que se puede usar de dos formas.

1. *Cambio isotérmico y reversible de volumen.* Si a la radiación del cuerpo negro, en equilibrio con las paredes de la cavidad a la temperatura T , se le hace expandirse isotérmicamente, habrá que suministrar calor a las paredes para mantener la temperatura constante. Así,

$$T ds = \frac{4}{3}bT^4 dV,$$

y
$$Q = \frac{4}{3}bT^4(V_f - V_i).$$

2. *Cambio adiabático y reversible de volumen.* Supongamos que la radiación del cuerpo negro, en equilibrio con un trocito de materia extremadamente pequeño tal como una partícula de carbón, está contenida en un cilindro de paredes perfectamente reflectantes. Si se hace expandir la radiación contra un pistón, la expansión será adiabática, ya que no hay intercambio de energía entre las paredes y la radiación. El trabajo efectuado sobre el entorno se hace a expensas de la energía interna tanto de la partícula de carbón como de la radiación. Si la partícula de carbón tiene una masa extremadamente pequeña, su capacidad calorífica se puede considerar despreciable en comparación con la de la radiación. Durante la expansión, la radiación está siempre en equilibrio con el carbón; pero como la densidad de la energía de la radiación disminuye, también disminuye la temperatura del carbón. Se puede hallar la temperatura final del carbón haciendo $dS=0$ en la primera ecuación $T dS$. Así,

$$\frac{4}{3}bT^4 dV = -4VbT^3 dT,$$

o
$$\frac{dV}{V} = -3 \frac{dT}{T};$$

y después de integrar

$$VT^3 = \text{const.} \quad (17-36)$$

La Ecuación (17-36) muestra que si se aumentase el volumen de la radiación del cuerpo negro adiabáticamente por un factor de 8, la radiación podría entonces existir en equilibrio con materia a una temperatura igual a la mitad de la temperatura inicial.

PROBLEMAS

17.1. La tensión de un alambre de acero de 1 m de longitud, diámetro 1 mm y temperatura 300 K se aumenta reversible e isotérmicamente desde cero hasta 10^3 N. Tomemos las siguientes magnitudes que permanecen constantes: $\rho = 7.86 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$; $\alpha = 12.0 \times 10^{-16} \text{ K}^{-1}$; $Y = 2.00 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$; $C_J = 0.482 \text{ J/g} \cdot \text{K}$.

- ¿Cuánto calor, en julios, se transfiere?
- ¿Cuánto trabajo, en julios, se hace?

(c) ¿Cuál es el cambio en energía interna?

(d) ¿Cuál sería el cambio de temperatura si el proceso se hiciese insentrópicamente?

17.2. La ecuación de estado de un cilindro elástico ideal es

$$\mathcal{F} = KT \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right),$$

donde K es una constante y L_0 , la longitud a tensión cero, es solamente una función de T . Si el cilindro se alarga reversible e isotérmicamente desde $L=L_0$ hasta $L=2L_0$, demostrar que:

(a) El calor transferido es

$$Q = -KT L_0 (1 - \frac{1}{2} \alpha_0 T),$$

donde α_0 , el coeficiente de dilatación lineal a tensión cero, se expresa como

$$\alpha_0 = \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT}.$$

(b) El cambio de energía interna es

$$\Delta U = + \frac{1}{2} K T^2 L_0 \alpha_0.$$

17.3. En el caso de una sustancia elástica ideal, cuya ecuación de estado se da en el Problema 17.2, pruébese que

$$(a) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_T = A Y \alpha_0 T.$$

$$(b) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{F}} \right)_T = L \alpha_0 T.$$

17.4. Un cilindro elástico ideal tiene la ecuación de estado dada en el Problema 17.2. Cuando la longitud se cambia isentrópicamente, se produce un cambio de temperatura. Se llama *efecto elastocalórico*. La magnitud de este efecto se expresa por $(\partial T / \partial L)_S$.

(a) Deducir la expresión

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_S = \frac{KT}{C_L} \left[\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) - \alpha_0 T \left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right) \right],$$

donde C_L es la capacidad calorífica a longitud constante de todo el cilindro.

(b) Tomemos los siguientes valores para una cierta muestra de caucho: $T=300$ K (prácticamente constante), $K=1.33 \times 10^{-2}$ N/K, $\alpha_0=5 \times 10^{-4}$ K⁻¹, $C_L=2$ J/K. Calcular $(\partial T / \partial L)_S$ para valores de L/L_0 iguales a 1, 1.1, 1.5 y 2.

17.5. Cuando el caucho se relaja, los experimentos de difracción con rayos X indican una estructura amorfa. Cuando se le estira isotérmicamente se halla una estructura cristalina, indicando que las grandes moléculas en forma de cadena están orientadas.

(a) $(\partial S / \partial \mathcal{F})_T$ ¿es negativo o positivo?

(b) Probar que el coeficiente de dilatación lineal del caucho *estirado* es negativo.

17.6. Una pila reversible cuya fem depende solamente de T experimenta una transferencia isotérmica de jN_F culombios de electricidad.

$$(a) \text{ Demostrar que } \Delta S = jN_F \frac{d\mathcal{E}}{dT}.$$

$$(b) \text{ Demostrar que } \Delta G = -jN_F \mathcal{E}.$$

(c) Si se observa que ΔG y ΔH se acercan al mismo valor cuando T tiende a cero, ¿qué conclusiones se pueden sacar concernientes a $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S$?

17.7. Cuando el sulfato de cinc (valencia=2) reacciona químicamente con cobre, a la temperatura de 273 K y presión atmosférica, el calor desprendido en la reacción es de 2.31×10^8 J/kmol. La fem de una pila Daniell a 273 K es 1.0934 V, y disminuye con la temperatura a razón de 4.533×10^{-4} V/K. ¿Qué diferencia hay entre el calor de reacción calculado y el valor medido?

17.8. La fem de la pila Zn, ZnCl_2 , Hg_2Cl_2 , Hg viene dada por la ecuación

$$\mathcal{E} = 1.0000 + 0.000094(t - 15).$$

Escribir la reacción y calcular el calor de reacción a 100°C.

17.9. (a) Probar que, para un dieléctrico,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_T = T \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_E + E \left(\frac{\partial \Pi}{\partial E}\right)_T.$$

(b) Suponiendo que la ecuación de estado es

$$\Pi = \epsilon_0 \chi V E,$$

donde la susceptibilidad χ es sólo función de T y el volumen V es constante, demostrar que la energía por unidad de volumen del dieléctrico es igual a

$$\frac{U}{V} = f(T) + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \left(\chi + T \frac{d\chi}{dT} \right),$$

siendo $f(T)$ una función indeterminada de la temperatura.

(c) Probar que la energía por unidad de volumen de un campo eléctrico en el vacío es

$$\frac{\epsilon_0 E^2}{2}.$$

(d) Usando la relación $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi)$, demuéstrese que la energía total por unidad de volumen es

$$\frac{U}{V} \text{ (dieléctrico más campo)} = f(T) + \frac{\epsilon E^2}{2} \left(1 + \frac{T}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} \right).$$

17.10. (a) Demostrar que para un dieléctrico la diferencia en las capacidades caloríficas viene dada por

$$C_E - C_N = T \frac{(\partial \Pi / \partial T)_E^2}{(\partial \Pi / \partial E)_T}.$$

(b) Si $\Pi = \epsilon_0 \chi V E$, demostrar que

$$\frac{C_E - C_N}{V} = \frac{\epsilon_0 T}{\chi} \left(\frac{d\chi}{dT} \right)^2 E^2.$$

(c) Si $\chi = C/T$, demostrar que

$$\frac{C_E - C_N}{V} = \frac{\epsilon_0 \chi}{T} E^2.$$

17.11. En el caso de un dieléctrico cuya ecuación de estado es $\Pi = C V E / T$, demostrar que:

(a) El calor transferido en un cambio isotérmico reversible del campo es

$$Q = -\frac{C V}{2 T} (E_f^2 - E_i^2).$$

(b) El pequeño cambio de temperatura que acompaña un cambio reversible adiabático del campo es

$$\Delta T = \frac{CV}{2C_E T} (E_f^2 - E_i^2).$$

17.12. Un cristal de KCl impurificado con iones Li se halló que tenía una capacidad calorífica igual a AT^3 y una polarización de $\Pi = (N\mu^2/3kT)E$, donde N es la concentración de iones Li, μ es el momento eléctrico dipolar de cada ion Li y k es la constante de Boltzmann. Si el campo eléctrico inicial E_i se disminuye adiabáticamente a cero, demostrar que el cambio de temperatura que resulta ΔT (con $\Delta T \ll T_i$) viene dado por

$$\Delta T = \frac{N\mu^2 E_i^2}{6kAT^4}.$$

Este resultado, llamado *efecto electrocalórico*, fue observado por G. Lombardo y R. O. Pohl en 1965. Si $T = 2$ K y $N\mu^2/6kA = 1.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{K}^5/\text{V}^2$, calcular ΔT para los siguientes valores de E_i : 5×10^4 V/m, 1×10^5 V/m, 5×10^5 V/m y 1×10^6 V/m.

17.13. Un cristal piezoeléctrico tiene una dirección en la cual un cambio de tensión \mathcal{F} produce un cambio de longitud L . En esta misma dirección, un cambio de intensidad del campo eléctrico E está acompañado por un cambio de polarización Π . El primer y segundo principio proporcionan la ecuación

$$T dS = dU - \mathcal{F} dL - E d\Pi.$$

Tomando la entropía como función de T , \mathcal{F} y E , podemos escribir

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}, E} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{F}} \right)_{T, E} d\mathcal{F} + T \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T, \mathcal{F}} dE.$$

Definiendo una *función piezoeléctrica* de Gibbs G' como

$$G' = U - TS - \mathcal{F}L - E\Pi,$$

demostrar que

$$dG' = -S dT - L d\mathcal{F} - \Pi dE.$$

Probar que:

$$(a) \text{ A } \mathcal{F} \text{ constante, } \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T, \mathcal{F}} = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} \right)_{E, \mathcal{F}}$$

$$(b) \text{ A } E \text{ constante, } \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{F}} \right)_{T, E} = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}, E}$$

$$(c) \text{ A } T \text{ constante, } \left(\frac{\partial L}{\partial E} \right)_{T, \mathcal{F}} = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \mathcal{F}} \right)_{T, E}$$

$$(d) T dS = C_{\mathcal{F}, E} dT + T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}, E} d\mathcal{F} + T \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}, E} dE.$$

17.14. La diferencia entre los coeficientes de Seebeck para el Bi y el Pb viene dada por $-43.7 \mu\text{V/K} - (0.47 \mu\text{V/K}^2)t$, siendo t la temperatura Celsius.

(a) Calcular la fem térmica de un par termoelectrónico Bi-Pb con la soldadura de referencia a 0°C y la soldadura de prueba a 100°C .

(b) ¿Cuál es el coeficiente de Peltier en la soldadura de prueba a 100°C ? ¿Qué calor de Pel

se transferiría en esta unión por una corriente eléctrica de 10 A en 5 min? ¿Este calor saldría o entraría en la unión?

(c) ¿Cuál es la diferencia entre los coeficientes Thomson en puntos sobre alambres de Bi y Pb que estén ambos a 50°C?

17.15. La fem térmica de un par termoeléctrico Ni-Pb viene dada por $(19.1 \mu\text{V/K})t - (0.030 \mu\text{V/K}^2)t^2$ cuando la soldadura de referencia está a 0°C.

(a) ¿Cuánto es π a 127°C?

(b) ¿Cuánto es $\sigma_{\text{Ni}} - \sigma_{\text{Pb}}$ a 57°C?

17.16. (a) ¿Cuáles serían las características de un par termoeléctrico en el que $\sigma_A - \sigma_B = 0$?

(b) Este par termoeléctrico, ¿sería un buen termómetro?

17.17. Integrar la Ecuación (17-19) desde una temperatura de referencia hasta cualquier temperatura T y deducir la ecuación

$$\mathcal{E}_{AB} = (\pi_{AB})_T - (\pi_{AB})_{T_R} + \int_{T_R}^T (\sigma_A - \sigma_B) dT.$$

(a) Interpretar esta ecuación en términos de una fem Seebeck, dos fem Peltier y dos fem Thomson.

(b) Interpretar esta ecuación en términos del primer principio de la termodinámica, despreciando los efectos irreversibles.

(c) Si se unen en serie tres alambres diferentes A , B y C con todas las uniones a la misma temperatura, demostrar que

$$(\pi_{AB})_T + (\pi_{BC})_T + (\pi_{CA})_T = 0.$$

(d) Dos alambres A y B forman una unión a la temperatura T . Los otros extremos de A y B están unidos por un alambre C formando dos uniones, ambas a T_R . Demostrar que

$$\mathcal{E}_{ABC} = \mathcal{E}_{AB}.$$

¿Cuál es la importancia de este resultado?

17.18. En la Figura P17.1 se muestra un aparato idealizado similar al usado para explicar un proceso de estrangulación. Sin embargo, hay una gran diferencia. El proceso de estrangulación es estrictamente adiabático, mientras que el gas que fluye a través del tapón poroso en la Figura P17.1 se mantiene a temperatura y a presión constantes en el lado izquierdo y a una temperatura constante mayor en la derecha. Si los poros del tapón son lo bastante pequeños, se hallará que la presión a la derecha es mayor que en la izquierda. Este proceso se llama *efusión térmica* o *efecto Knudsen*.

Supongamos que ambos pistones se mueven simultáneamente hacia la derecha, manteniendo, por tanto, una presión constante P a la izquierda y una presión constante $P + \Delta P$ a la derecha.

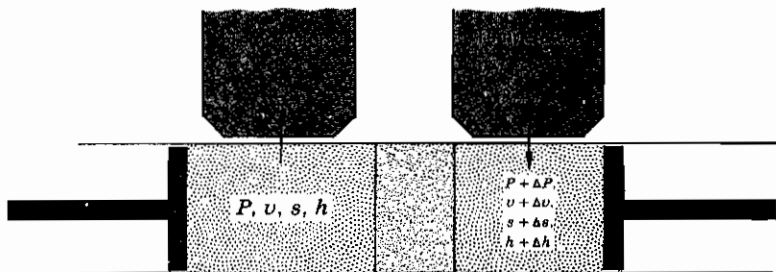


Figura P17.1.

En estas circunstancias, de un lado a otro pasan n moles de gas en el tiempo τ . Supongamos que en este tiempo el gas pierde un calor Q a la temperatura T y gana un calor $Q + \Delta Q$ a la temperatura $T + \Delta T$.

(a) Demostrar que la entropía producida en el tiempo τ es

$$\Delta S = Q \frac{\Delta T}{T^2} - \frac{\Delta Q}{T} + n \Delta s.$$

(b) Aplicar el primer principio y obtener

$$\Delta Q = n \Delta h.$$

(c) Demostrar que

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S}{\tau} &= \frac{Q}{\tau} \frac{\Delta T}{T^2} - \frac{n}{\tau} \frac{v}{T} \Delta P \\ &= I_s \frac{\Delta T}{T} - I_n v \frac{\Delta P}{T}. \end{aligned}$$

(d) Expresar I_s y $-I_n$ como funciones lineales de $\Delta T/T$ y $\Delta P/T$.

(e) Demostrar que

$$\frac{L_{12}}{L_{22}} = - \left(\frac{I}{I_n v} \right)_{\Delta T=0},$$

y

$$\frac{L_{21}}{L_{22}} = - \left(\frac{\Delta P}{\Delta T} \right)_{I_n=0}.$$

(f) Demostrar que

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T} \right)_{I_n=0} = \frac{(I_s/I_n)_{\Delta T=0}}{v} = \frac{S^*}{v}.$$

(g) La cantidad S^* es la entropía que acompaña al transporte de 1 mol de gas a través del tapón. De la teoría cinética se halla que es $R/2$. Demostrar que

$$\frac{P_1}{P_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}},$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren a los lados opuestos del tapón.

(h) Deducir las ecuaciones anteriores usando los resultados del Problema 11.10b.

17.19. Un sistema termodinámico se describe con la ayuda de cinco coordenadas, P, V, T, \mathcal{U}, X , siendo

$$T dS = dU + P dV - \mathcal{U} dX.$$

Probar que si $G = U + PV - TS$, como es usual:

$$(a) \quad dG = -S dT + V dP + \mathcal{U} dX.$$

$$(b) \quad - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{X, T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{X, P}.$$

$$(c) \quad - \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} \right)_{P, X}.$$

$$(d) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial X} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial P} \right)_{T, X}.$$

494 APLICACION DE LOS CONCEPTOS BASICOS

17.20. Usando las cinco coordenadas P, V, T, \mathcal{E}, Z para describir una pila reversible, demostrar que

$$(a) \quad dG = -S dT + V dP + \mathcal{E} dZ.$$

$$(b) \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_{T, P} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{P, Z}.$$

$$(c) \quad dH = T dS + V dP + \mathcal{E} dZ.$$

$$(d) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_{T, P} = \mathcal{E} - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{P, Z}.$$

$$(e) \text{ Para una pila saturada } \Delta H = -\frac{jN_F}{J} \left[\mathcal{E} - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_P \right].$$

17.21. Usando las cinco coordenadas P, V, T, \mathcal{A}, A para describir una lámina superficial y el líquido que la acompaña, demostrar que:

$$(a) \quad dG = -S dT + V dP + \mathcal{A} dA.$$

$$(b) \quad \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial P}\right)_{T, A} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T, P}.$$

17.22. Llenar las casillas vacías del cuadro:

	Moléculas de gas ideal	Electrones de conducción	Fotones dentro de una cavidad vacía
¿Cómo se compara N_i con g_i ?			
¿Cuál es la expresión de g_i ?			
¿Qué fracción de estos estados están llenos?			
¿Cuántas partículas hay en cada estado lleno?			
¿Es $\sum N_i = \text{constante}$?			
¿Qué clase de estadística resulta adecuada?			

17.23. (a) La curva de la energía espectral de la luz del sol tiene un máximo a una longitud de onda de 4.84×10^{-7} m. Suponiendo que el sol sea un cuerpo negro, ¿cuál es la temperatura de su superficie de emisión?

(b) ¿Cuál es la densidad de energía de la radiación del sol?

(c) ¿Cuál es la presión de radiación ejercida?

17.24. El volumen de la radiación del cuerpo negro contenida en una cavidad con paredes a la temperatura de 2000 K se aumenta reversible e isotérmicamente desde 10 hasta 1000 cm³.

(a) ¿Cuánto calor se transfiere?

- (b) ¿Cuál es el cambio de energía de la radiación?
(c) ¿Cuánto trabajo se ha efectuado?
(d) Si la expansión fuese reversible y adiabática, ¿cuál sería la temperatura final de la radiación?

17.25. Demostrar que para la radiación del cuerpo negro:

(a) $PV^{4/3} = \text{const.}$, para un proceso isentrópico

(b) $\frac{S}{V} = \frac{4}{3}bT^3.$

(c) $C_P = \infty.$

(d) $G = 0.$

PARAMAGNETISMO IONICO Y CRIOGENIA**18.1. MAGNETISMO ATOMICO**

Un átomo o molécula en su estado de menor energía y no influido por sus vecinos ni por ningún campo magnético exterior puede tener un momento magnético en virtud de dos clases de procesos electrónicos: (1) movimiento orbital de uno o más electrones, (2) espines no compensados de uno o más electrones. Estos dos efectos están especificados por el número cuántico orbital L resultante y el número cuántico de espín neto S . El resultado de L y S se designa por J . Ocurre a menudo que el número cuántico orbital L es cero, en cuyo caso el magnetismo atómico se debe enteramente al espín del electrón $J = S$.

Cuando los átomos o moléculas se mueven libremente en la fase *gaseosa*, el momento magnético del gas se determina por los valores L y S de cada átomo o molécula *neutra*. Así, el gas oxígeno es paramagnético, debido a que el número cuántico orbital resultante de cada molécula neutra de oxígeno es cero y $S = 1$ para el estado fundamental de la molécula. A temperaturas más bajas, cuando las partículas atómicas se juntan para formar cristales, las estructuras atómicas que ocupan los distintos puntos de la red raramente son neutras. En el cristal de cloruro sódico, los puntos de la red están ocupados por iones sodio positivos e iones cloro negativos. Cada uno de estos iones tiene una configuración de gas inerte de una capa electrónica ocupada, con $L = 0$, $S = 0$ y $J = 0$. En un cristal en donde dos o más electrones de valencia han sido arrancados de un átomo y tomados por otro, las estructuras resultantes pueden tener también la configuración de un gas inerte sin que resulte momento magnético.

Sin embargo, hay algunos átomos, tales como Cr y Fe, cada uno con tres electrones de valencia, que existen como *iones trivalentes* en la fase cristalina y no tienen una estructura de gas inerte debido a que la *tercera capa electrónica está incompleta*. Estos iones trivalentes Cr^{3+} y Fe^{3+} tienen momentos magnéticos. El efecto de los movimientos orbitales se dice que está *congelado* por los campos de los iones próximos, pero queda un espín electrónico neto S , de manera que $J=S$. Los átomos de las tierras raras son particularmente interesantes porque cuando se eliminan sus electrones de valencia, el ion resultante carece de la configuración de un gas inerte debido al llenado incompleto de la capa electrónica $4f$. En el caso particular de gadolinio, que en estado cristalino está en forma de ion trivalente Gd^{3+} , el estado fundamental tiene un valor de L igual a cero, de manera que también $J=S$.

Cuando un átomo, molécula o ion posee un momento magnético en su menor nivel de energía y está lo bastante alejado de otros para que esté débilmente influido por los campos magnéticos próximos, se comporta de manera simple cuando se somete a un campo magnético externo. El nivel se desdobra en varios estados separados, cada uno de ellos se caracteriza por un *número cuántico magnético* m . Los valores discretos permitidos de m corresponden a orientaciones discretas del vector momento magnético respecto del campo magnético externo. Estos valores de m varían en escalones *integrales* desde $-J$ hasta $+J$. Así, cuando Fe^{3+} en su menor nivel de energía, con $J = \frac{5}{2}$, se somete a un campo magnético \mathcal{H} , este nivel se desdobra en seis estados diferentes de energía con m igual a

$$-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}, +\frac{5}{2}.$$

Cuando $\mathcal{H}=0$, todos estos seis estados tienen la misma energía y, por tanto, el nivel mínimo de energía del Fe^{3+} tiene una degeneración de 6, o $2J+1$. El efecto de un campo magnético externo es eliminar esta degeneración.

Si la energía del nivel menor se fija arbitrariamente igual a cero, entonces la energía magnética potencial del ion en cualquiera de los estados magnéticos es igual a

$$\varepsilon_i = -g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i, \quad (18-1)$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr,

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T},$$

μ_0 es la permeabilidad del espacio libre y \mathcal{H} es el campo magnético externo cuando la muestra de cristal es un cilindro largo orientado paralelamente a \mathcal{H} . La cantidad g se llama *factor de desdoblamiento de Landé*. En el caso de un cristal cuyo campo magnético interno (creado por otros iones magnéticos) es *isotrópico*, $g=2$ cuando $L=0$. El signo menos en la Ecuación (18-1) indica

simplemente que los valores positivos de m corresponden a la orientación del vector momento magnético con una componente en la dirección de \mathcal{H} , y estas orientaciones implican una *disminución* de energía. Cuando la orientación de los iones es tal que tiene componentes antiparalelos al campo, entonces m es negativo y la energía potencial del ion se aumenta. Considérese el ion magnético como la aguja de un pequeño imán. Si se mantiene perpendicular al campo magnético y después se le permite una rotación cuasi-estática hasta que el momento magnético sea paralelo al campo, efectuará un trabajo sobre su entorno y experimenta un descenso de energía. Para orientar una aguja de brújula antiparalelamente a un campo magnético, habría que efectuar un trabajo *sobre* la aguja para hacerla girar contra un par opuesto y, por tanto, aumentaría su energía potencial.

El desdoblamiento magnético, proporcional al campo magnético externo \mathcal{H} , se indica para el Fe^{3+} en la Figura 18.1, y en la Tabla 18.1 se da una lista de algunos de los datos electrónicos para el nivel de energía inferior de cuatro iones magnéticos importantes trivalentes que existen en el interior de una red cristalina.

Los niveles de energía superiores de un átomo o ion se desdoblan también por la ecuación de un campo magnético exterior en varios estados separados

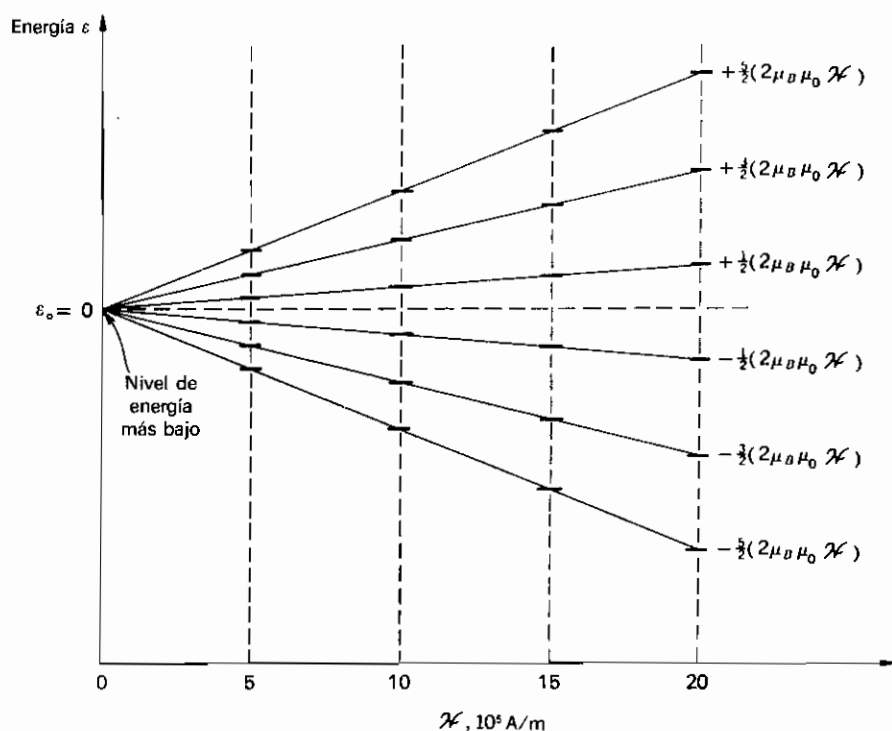


Figura 18.1. Desdoblamiento, en un campo magnético, del nivel de energía más bajo del ion Fe^{3+} en seis estados de energía distintos.

de energía magnética. En el caso de un gas que soporta una descarga eléctrica en un tubo estrecho colocado entre los polos de un electroimán fuerte, los átomos en uno de los estados de energía magnética de un nivel superior de energía pueden experimentar una transición a un estado magnético de un nivel de energía menor y emitir una línea espectral. Lo que en ausencia de un campo magnético era una línea espectral única, ahora son varias líneas espectrales. Este desdoblamiento aparente de una línea espectral en varias líneas se denomina *efecto Zeeman*.

Se puede ver en la Figura 18.1 que a un valor bajo de \mathcal{H} los seis estados magnéticos están muy próximos, de manera que $\Delta\epsilon$ es la diferencia de energía entre dos estados adyacentes, $\Delta\epsilon$ es muy pequeño. Si \mathcal{H} es 10^5 A/m,

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon &= 2\mu_B\mu_0 \mathcal{H} = 2 \times 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T} \times 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m} \times 10^5 \text{ A/m} \\ &= 0.23 \times 10^{-23} \text{ J.}\end{aligned}$$

A la temperatura de 1 K,

$$\begin{aligned}kT &= 1.38 \times 10^{-24} \text{ J/K} \times 1 \text{ K} \\ &= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.}\end{aligned}$$

Por tanto, a $T=1$ y $\mathcal{H}=10^5$ A/m,

$$\Delta\epsilon < kT \quad (\text{para } \mathcal{H} = 10^5 \text{ A/m}).$$

Sin embargo, en un campo magnético grande, por ejemplo, $\mathcal{H}=2 \times 10^6$ A/m, $\Delta\epsilon=4.66 \times 10^{-23}$ J y kT a 1 K es todavía 1.38×10^{-23} J, de manera que

$$\Delta\epsilon > kT \quad (\text{para } \mathcal{H} = 2 \times 10^6 \text{ A/m}).$$

En los cristales paramagnéticos de la Tabla 18.1, la distribución de los iones magnéticos entre los varios estados magnéticos viene dada por la ecuación del Boltzmann,

$$N_i \propto e^{-\epsilon_i/kT}.$$

Por tanto, cuando $\Delta\epsilon < kT$, el total de los seis estados muy próximos que existen en un campo débil pueden estar poblados casi igualmente. Como cada estado corresponde a una orientación diferente respecto al campo magnético externo, la *polarización magnética neta* o imanación M del cristal sería muy pequeña. Sin embargo, cuando el campo es suficientemente fuerte para hacer $\Delta\epsilon > kT$, solamente se poblará el estado más bajo, con una energía de $-J \cdot 2\mu_B\mu_0 \mathcal{H}$. Dado que este estado corresponde a los iones alineados paralelamente al campo magnético externo, la magnetización M tendría su valor mayor, M_{sat} , o de *saturación*.

Tabla 18.1. Iones magnéticos en sales paramagnéticas

Sal paramagnética	Ion magnético	S	L	J	g
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (Alumbre de cromo y potasio)	Cr^{3+}	$\frac{3}{2}$	0 (mitigado)	$\frac{3}{2}$	2
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (Alumbre de hierro y amonio)	Fe^{3+}	$\frac{5}{2}$	0 (mitigado)	$\frac{5}{2}$	2
$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Sulfato de gadolinio)	Gd^{3+}	$\frac{7}{2}$	0	$\frac{7}{2}$	2
$2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de cerio y magnesio, NCM)	Ce^{3+}	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	(\perp)1.84 (\parallel)0.02

18.2. MECANICA ESTADISTICA DE UN SUBSISTEMA DE IONES MAGNETICOS

Los iones que ocupan los puntos de la red en un cristal típico, tal como el cloruro sódico, están localizados (y, por tanto, son distinguibles) y están muy influidos por sus vecinos. Cuando se analizan las características de vibración del cristal en conjunto se halla que hay tres modos normales por cada punto de la red y que estos $3N$ modos normales se pueden tratar estadísticamente con $3N$ osciladores armónicos distinguibles, pero *débilmente interactivos*. Haciendo uso de la expresión adecuada para la probabilidad termodinámica (Sec. 12.1) y efectuando las operaciones usuales, se halla que es aplicable la ecuación de Boltzmann.

Los cristales paramagnéticos más usados en la termodinámica práctica contienen iones paramagnéticos rodeados por un gran número de partículas no magnéticas, como se indica en la Tabla 18.1. Cada ion cromo en $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ está rodeado por 1 átomo de potasio, 2 átomos de azufre, 20 átomos de oxígeno y 24 átomos de hidrógeno; un total de 47 partículas no magnéticas. En otras palabras, los iones cromo están muy diluidos y separados, de manera que la interacción magnética entre ellos es muy difícil. Lo mismo ocurre con los iones magnéticos en las otras tres sales indicadas en la Tabla 18.1. El comportamiento de los iones magnéticos en una sal paramagnética diluida es casi como el de un gas en cuanto a debilidad de la interacción, pero los iones son, naturalmente, distinguibles por sus posiciones. Por tanto, podemos aplicar el método estadístico para estas partículas distinguibles y débilmente interactivas.

Consideremos un trozo de cristal que contenga N iones magnéticos y unas cincuenta veces más de partículas no magnéticas. Supongamos que la temperatura del cristal sea tan baja (alrededor de 1 K) que *se pueda ignorar cualquier energía de vibración y capacidad calorífica menos la de los iones*

magnéticos. Los N iones magnéticos constituyen un subsistema con el que está asociada una temperatura T , que puede ser o no la misma temperatura del resto del cristal. La *imanación* (o *momento magnético total*) M de los iones no tiene nada que ver con el resto del cristal, y el campo magnético externo \mathcal{H} no produce ningún efecto sobre el resto del cristal. En otras palabras, *los iones magnéticos forman un subsistema con su propia identidad, que se puede describir con la ayuda de sus coordenadas \mathcal{H} , M y T , como si el resto del cristal fuese un recipiente.* La energía potencial magnética ε_i de cualquier ion es igual a $-g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i$, pero ésta no es la única energía que posee el ion.

Se ha mencionado que el nivel de energía inferior de un ion magnético en ausencia de un campo magnético externo tiene una degeneración de $(2J+1)$ que se elimina por la acción desdobladora del campo magnético. *Incluso en ausencia de un campo magnético externo hay campos internos que proporcionan cierto desdoblamiento del nivel de energía inferior.* Existen, naturalmente, los campos magnéticos muy débiles proporcionados por los otros iones relativamente distantes, pero el efecto de estos campos es pequeño y algunas veces se puede despreciar en comparación con el efecto mucho más intenso del *campo eléctrico* en el cristal. Este campo se debe a las cargas positivas y negativas de los iones de la red, y la interacción entre un átomo o ion y un campo eléctrico, llamado *efecto Stark*, es similar al efecto Zeeman en que alguna o toda la degeneración de un nivel de energía se puede eliminar por el *desdoblamiento eléctrico* del nivel en cierto número de estados eléctricos.

Hemos visto que el campo magnético \mathcal{H} genera estados magnéticos cuya separación viene dada por $\Delta\varepsilon = 2\mu_B\mu_0\mathcal{H}$. A menudo es conveniente expresar esta «energía de desdoblamiento» en términos de la temperatura T , donde $kT = 2\mu_B\mu_0\mathcal{H}$. El efecto desdoblante de un campo de, por ejemplo, 2×10^6 A/m correspondería a una temperatura de

$$T = \frac{2\mu_B\mu_0\mathcal{H}}{k} = \frac{2 \times 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T} \times 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m} \times 2 \times 10^6 \text{ A/m}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}},$$

o sea, $T \approx 3 \text{ K}$.

El desdoblamiento por efecto Stark en la mayoría de cristales es del orden de una décima o una centésima de grado o menos. Algunas veces la totalidad de la degeneración del nivel inferior de energía no queda eliminada completamente por el campo del cristal, y el nivel solamente se desdobra en unos pocos estados eléctricos. Este desdoblamiento es demasiado pequeño para que pueda verse en la Figura 18.1 en el punto donde $\mathcal{H} = 0$. Para simplificar, supongamos que el efecto del campo del cristal es proporcionar solamente dos estados cuyas energías son cero y δ_1 y cuyas degeneraciones son g_0 y g_1 . En un *campo magnético nulo* y a temperatura muy por debajo de δ_1/k , la mayoría de los iones deberían estar en el estado de menor energía; mientras que a temperaturas muy superiores a δ_1/k , los dos estados tendrían poblaciones proporcionales a g_0/g_1 .

Aplicar rigurosamente la mecánica estadística a un cristal paramagnético,

teniendo en cuenta (1) el subsistema ion magnético en un campo \mathcal{H} , (2) su interacción magnética y eléctrica con la red cuando $\mathcal{H}=0$, (3) su interacción mecánica y térmica con la red, es un problema complicado. Sin embargo, se puede llegar a un cierto conocimiento aplicando el método sencillo, que se usó en el Capítulo 12, de tratar partículas localizadas, débilmente interactivas, en un cristal.

Sea ε_i la energía *total* de un ion paramagnético, igual a la suma de la energía δ_i debida al desdoblamiento por el campo del cristal y de la energía potencial magnética $-g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i$ debida a la presencia de un campo magnético exterior \mathcal{H} . Así,

$$\varepsilon_i = \delta_i - g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i, \quad (18-2)$$

donde δ_i tiene solamente dos valores, 0 y δ_1 , y m_i varía de unidad en unidad desde $-J$ hasta $+J$. Sean $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ las poblaciones instantáneas, no en equilibrio, de varios estados de energía. En los sistemas que hemos estudiado hasta este momento, es decir, un gas ideal, un cristal no metálico, un cristal metálico y un gas de fotones, era posible interpretar la suma $\sum N_i\varepsilon_i$ sin ambigüedad como la energía interna U . Sin embargo, éste *no* es el caso con un subsistema de iones paramagnéticos en un campo magnético, donde

$$\sum N_i\varepsilon_i = \sum N_i\delta_i - \mu_0\mathcal{H} \sum N_i g\mu_B m_i.$$

La suma del segundo término de la derecha es la imanación M , de manera que todo el segundo término, $-\mu_0\mathcal{H}M$, es la *energía potencial magnética* de un sistema paramagnético de imanación M en un campo \mathcal{H} , magnitud que no se puede incluir dentro de una expresión para la energía interna. Por tanto, nos vemos forzados a deducir que la primera suma de la derecha es la energía interna, o sea,

$$U = \sum N_i\delta_i.$$

La suma $\sum N_i\varepsilon_i$ es, por tanto,

$$\sum N_i\varepsilon_i = U - \mu_0\mathcal{H}M, \quad (18-3)$$

que es análoga a la entalpía y, por tanto, es la *entalpía magnética* H^* . Si nuestro sistema de iones paramagnéticos se aproxima al equilibrio (1) adiabáticamente ($dQ=0$) y (2) a campo constante ($d\mathcal{H}=0$), entonces

$$\begin{aligned} d\sum N_i\varepsilon_i &= dU - \mu_0\mathcal{H}dM - M\mu_0 d\mathcal{H} \\ &= dQ - M\mu_0 d\mathcal{H}, \\ &= 0, \end{aligned}$$

o sea, $\sum N_i\varepsilon_i$ permanece constante.

Para un sistema de N iones *localizados* débilmente interactivos, la entropía viene dada por

$$S = k \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \dots},$$

donde $\sum N_i = N = \text{const.}$ Usando la aproximación de Stirling y diferenciando, obtenemos

$$dS = -k \sum \ln N_i dN_i.$$

Si se alcanza adiabáticamente el equilibrio, a \mathcal{H} constante y N constante, deberán satisfacerse las tres ecuaciones:

$$\begin{aligned} -k \sum \ln N_i dN_i &= 0, \\ \sum \varepsilon_i dN_i &= 0, \\ \sum dN_i &= 0. \end{aligned}$$

Usando el método de Lagrange obtenemos

$$N_i = A e^{-\beta \varepsilon_i},$$

siendo

$$A = \frac{N}{Z},$$

y

$$Z = \sum e^{-\beta \varepsilon_i}.$$

Sustituyendo los valores de equilibrio de las N en la expresión de dS , es fácil demostrar que

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

y por tanto

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\varepsilon_i/kT}.$$

Sustituyendo estos valores de las N en la expresión para la entropía, obtenemos

$$S = Nk \ln Z + \frac{\sum N_i \varepsilon_i}{T}.$$

Dado que $\sum N_i \varepsilon_i = U - \mu_0 \mathcal{H}M$, obtenemos

$$S = Nk \ln Z + \frac{U - \mu_0 \mathcal{H}M}{T},$$

o sea,
$$U - TS - \mu_0 \mathcal{H}M = -NkT \ln Z.$$

La función de la izquierda es análoga a la función de Gibbs y, por tanto, es la *función de Gibbs magnética*,

$$G^* = U - TS - \mu_0 \mathcal{H}M, \quad (18-4)$$

y obtenemos finalmente

$$\boxed{G^* = -NkT \ln Z.} \quad (18-5)$$

Ahora bien, $dG^* = dU - T dS - \mu_0 \mathcal{H} dM - S dT - M \mu_0 d\mathcal{H},$

y dado que $T dS = dU - \mu_0 \mathcal{H} dM,$

$$dG^* = -S dT - M \mu_0 d\mathcal{H}.$$

Por tanto,
$$M = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial G^*}{\partial \mathcal{H}} \right)_T;$$

En consecuencia,

$$\boxed{M = \frac{NkT}{\mu_0} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}} \right)_T.} \quad (18-6)$$

Además,

$$S = - \left(\frac{\partial G^*}{\partial T} \right)_\mathcal{H},$$

y por tanto

$$\boxed{S = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_\mathcal{H} + Nk \ln Z.} \quad (18-7)$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} U &= G^* + TS + \mu_0 \mathcal{H}M, \\ &= -NkT \ln Z + NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_\mathcal{H} + NkT \ln Z + \mu_0 \mathcal{H}M, \end{aligned}$$

y

$$\boxed{U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_\mathcal{H} + \mu_0 \mathcal{H}M.} \quad (18-8)$$

Una vez hayamos expresado nuestra función de partición como una función de T y \mathcal{H} , las cuatro ecuaciones recuadradas nos permitirán hallar toda la información deseable sobre nuestro sistema de iones magnéticos. Como $\varepsilon_i = \delta_i - g\mu_B \mu_0 \mathcal{H} m_i$,

$$\begin{aligned} Z &= \sum g_i e^{-(\delta_i - g\mu_B \mu_0 \mathcal{H} m_i)/kT} \\ &= \sum g_i e^{-\delta_i/kT} \sum e^{g\mu_B \mu_0 \mathcal{H} m_i/kT}, \end{aligned}$$

o sea,

$$Z = Z_{\text{int}} Z_{\mathcal{H}}. \quad (18-9)$$

Hemos simplificado las cosas suponiendo que el desdoblamiento por el campo del cristal produce solamente dos estados: uno de energía cero y degeneración g_0 y el otro de energía δ_1 y degeneración g_1 . Entonces,

$$Z_{\text{int}} = g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT}, \quad (18-10)$$

que es una función sólo de T .

En la sección siguiente evaluaremos $Z_{\mathcal{H}}$, que resultará ser una función de \mathcal{H}/T .

18.3. MOMENTO MAGNETICO DE UN SUBSISTEMA DE IONES MAGNETICOS

La parte magnética de la función de partición de un subsistema de iones magnéticos viene dada por

$$Z_{\mathcal{H}} = \sum e^{g\mu_B \mu_0 \mathcal{H} m_i/kT}. \quad (18-11)$$

Si hacemos

$$a = \frac{g\mu_B \mu_0 \mathcal{H}}{kT}, \quad (18-12)$$

entonces, ya que m_i puede tomar los valores de $-J, -J+1, \dots, J-1, J$, hallamos

$$Z_{\mathcal{H}} = \sum_{m_i=-J}^{m_i=+J} e^{am_i} = e^{-aJ} + e^{-a(J-1)} + \dots + e^{aJ}.$$

Esto es una progresión geométrica finita de razón e^a ; por tanto,

$$Z_{\mathcal{H}} = \frac{e^{-aJ} - e^{a(J+1)}}{1 - e^a}.$$

Multiplicando numerador y denominador por $e^{-a/2}$, obtenemos

$$Z_{\mathcal{H}} = \frac{e^{-a(J+1/2)} - e^{a(J+1/2)}}{e^{-a/2} - e^{a/2}},$$

o sea,
$$Z_{\kappa} = \frac{\sinh(J + \frac{1}{2})a}{\sinh \frac{1}{2}a}. \quad (18-13)$$

Por tanto,

$$\ln Z = \ln \sinh(J + \frac{1}{2})a - \ln \sinh \frac{a}{2} + \ln(g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT}). \quad (18-14)$$

Dado que $a = g\mu_B\mu_0 \mathcal{K}/kT$, se ve que $\ln Z$ es función de \mathcal{K} y T .

Ahora podemos calcular M con la ayuda de la Ecuación (18-6).

$$\begin{aligned} M &= \frac{NkT}{\mu_0} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{K}} \right)_T = \frac{NkT}{\mu_0} \left(\frac{\partial \ln Z_{\kappa}}{\partial \mathcal{K}} \right)_T \\ &= \frac{NkT}{\mu_0} \left[\frac{d \ln Z_{\kappa}}{da} \left(\frac{\partial a}{\partial \mathcal{K}} \right)_T \right] = \frac{NkT}{\mu_0} \left(\frac{g\mu_B\mu_0}{kT} \frac{d \ln Z_{\kappa}}{da} \right) \\ &= Ng\mu_B \frac{d}{da} [\ln \sinh(J + \frac{1}{2})a - \ln \sinh \frac{1}{2}a] \\ &= Ng\mu_B \left[\frac{(J + \frac{1}{2}) \cosh(J + \frac{1}{2})a}{\sinh(J + \frac{1}{2})a} - \frac{\frac{1}{2} \cosh \frac{1}{2}a}{\sinh \frac{1}{2}a} \right] \end{aligned}$$

Finalmente,
$$M = Ng\mu_B J \left\{ \frac{1}{J} \left[(J + \frac{1}{2}) \coth(J + \frac{1}{2})a - \frac{1}{2} \coth \frac{1}{2}a \right] \right\}. \quad (18-15)$$

La magnitud entre llaves se denomina *función de Brillouin* $B_J(a)$, por ser L. Brillouin quien primero generalizó la teoría clásica del paramagnetismo (debida a Langevin) para incluir ideas cuánticas. Por tanto,

$$M = Ng\mu_B J B_J(a), \quad (18-16)$$

siendo
$$B_J(a) = \frac{1}{J} \left[(J + \frac{1}{2}) \coth(J + \frac{1}{2})a - \frac{1}{2} \coth \frac{1}{2}a \right]. \quad (18-17)$$

Antes de considerar las consecuencias de la ecuación de Brillouin sobre M , examinemos los aspectos matemáticos de la función de Brillouin, que se ha trazado en la Figura 18.2 para varios valores de J . Por definición,

$$\coth x = \frac{\cosh x}{\sinh x} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}},$$

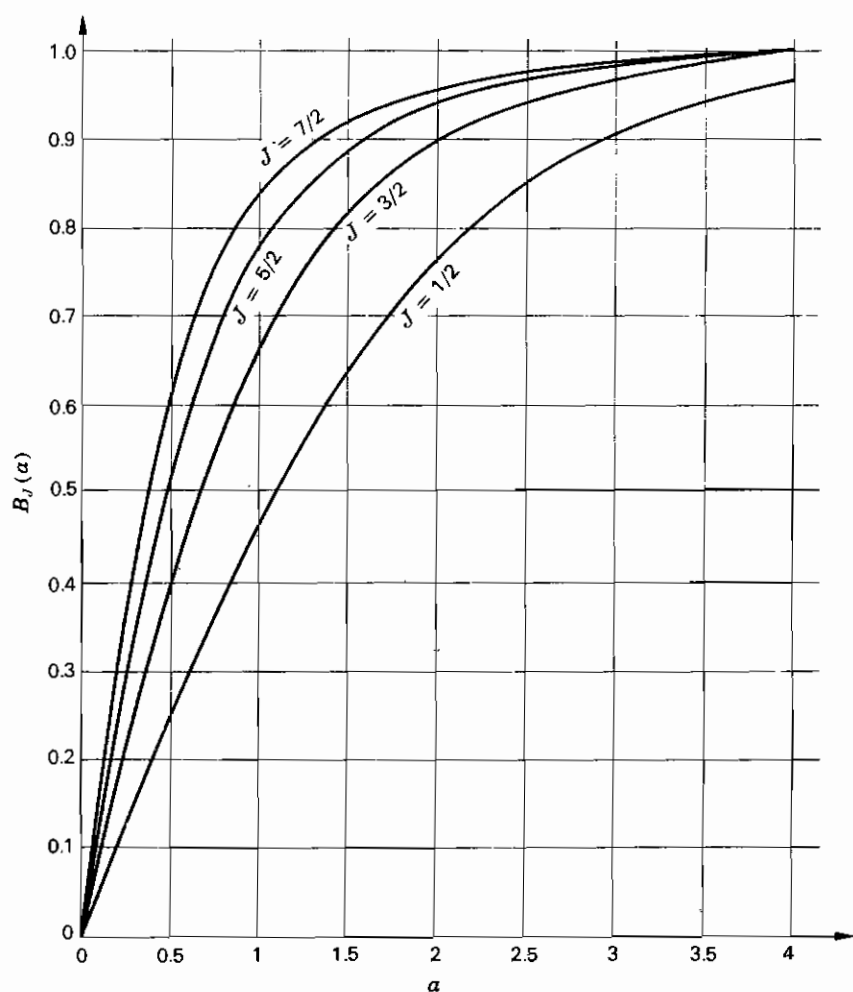


Figura 18.2. Función de Brillouin.

y para $x \gg 1$, $e^x \gg e^{-x}$, de manera que $\coth x = 1$. Por tanto, para valores grandes de a ,

$$B_J(a) = \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \right] = 1 \quad (\text{para } a \gg 1).$$

Ya que $a = g\mu_B\mu_0 \mathcal{H}/kT$, se consiguen valores grande de a cuando

$$\frac{g\mu_B\mu_0 \mathcal{H}}{kT} \gg 1,$$

$$\text{o sea, } \frac{\mathcal{H}}{T} \gg \frac{k}{g\mu_B\mu_0} \gg \frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}}{2 \times 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T} \times 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}},$$

$$\text{o } \frac{\mathcal{H}}{T} \gg 6 \times 10^5 \text{ A/m.}$$

Dado que $M = N\mu_B gJB_J(a)$, se sigue que para los valores de \mathcal{H}/T muy superiores a $6 \times 10^5 \text{ A/m/K}$, la imanación M tiene su valor de saturación M_{sat} , siendo $M_{\text{sat}} = Ng\mu_B J$, y la imanación por ion magnético expresada en términos de magnetones de Bohr, $M_{\text{sat}}/N\mu_B$, resulta ser

$$\frac{M_{\text{sat}}}{N\mu_B} = gJ \quad (\text{para } \mathcal{H}/T \gg 6 \times 10^5 \text{ A/m/K}).$$

Esta conclusión fue comprobada por W. E. Henry con las tres primeras sales de la Tabla 18.1. Los resultados de los experimentos, representados en la Figura 18.3, concuerdan muy bien con la ecuación de Brillouin y con el valor límite de $M/N\mu_B$.

Cuando $x \ll 1$ es fácil demostrar que

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3}.$$

Por tanto, para valores pequeños de a ,

$$\begin{aligned} B_J(a) &= \frac{1}{J} \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) \left[\frac{1}{(J + \frac{1}{2})a} + \frac{1}{3} \left(J + \frac{1}{2} \right) a \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{2}{a} + \frac{a}{6} \right] \right\} \\ &= \frac{1}{J} \left\{ \frac{1}{3} \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 a - \frac{a}{12} \right\} \\ &= \frac{a}{3J} \left(J^2 + J + \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \right), \end{aligned}$$

$$\text{y, finalmente, } B_J(a) = \frac{J+1}{3} a \quad (\text{para } a \ll 1).$$

Se obtienen valores pequeños de a cuando

$$\frac{\mathcal{H}}{T} \ll 6 \times 10^5 \text{ A/m/K.}$$

En este caso,

$$M = Ng\mu_B J \frac{J+1}{3} a = \frac{Ng^2\mu_B^2\mu_0 J(J+1)\mathcal{H}}{3kT},$$

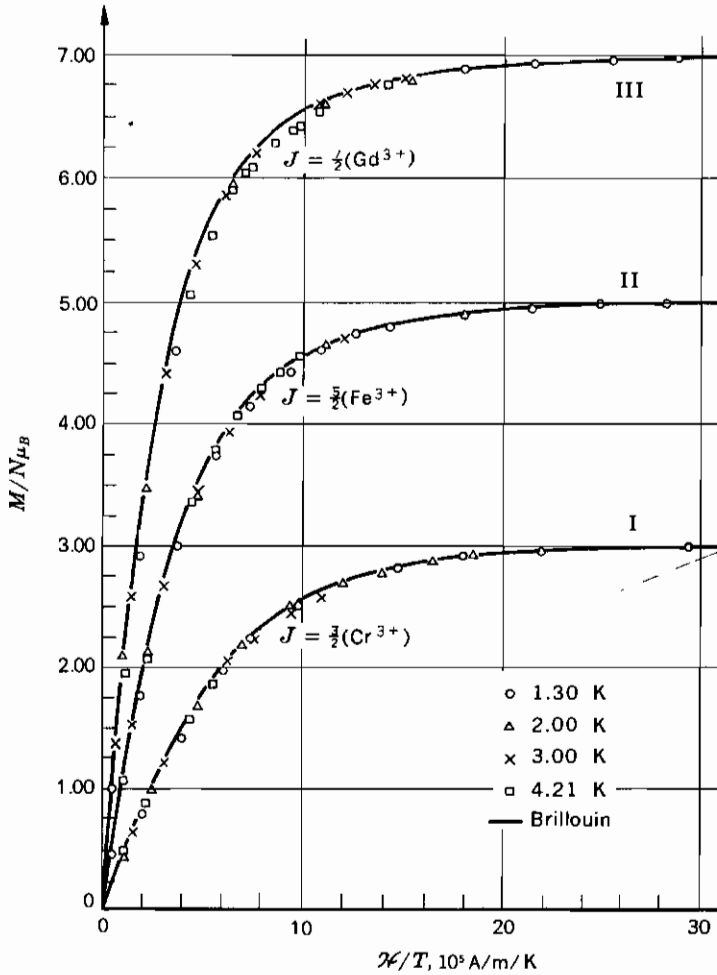


Figura 18.3. Representación en función \mathcal{H}/T de la imanación por dipolo magnético expresada en magnetones de Bohr para (I) alumbre crómico potásico ($J = \frac{3}{2}$); (II) alumbre férrico amónico ($J = \frac{5}{2}$), y (III) sulfato de gadolinio ($J = \frac{7}{2}$). [Los puntos son resultados experimentales de W. E. Henry (1952) y las curvas de trazo grueso son gráficas de la ecuación de Brillouin.]

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2\mu_0 J(J+1)}{3k} \frac{\mathcal{H}}{T} \quad \left(\text{para } \frac{\mathcal{H}}{T} \ll 6 \times 10^5 \text{ A/m/K} \right). \quad (18-18)$$

Esta es la ecuación de Curie, mencionada primeramente en la Sección 2.12, y se ve que la constante de Curie C_C es

$$C_C = \frac{N\mu_B^2\mu_0 g^2 J(J+1)}{3k}. \quad (18-19)$$

Tabla 18.2. Constantes de Curie v constantes de la capacidad calorífica

Sal paramagnética	\mathcal{M} kg	$J(J+1)$	C'_C (medida) $10^{-5} \frac{\text{m}^3 \cdot \text{K}}{\text{mol}}$	C'_C (calculada) $10^{-5} \frac{\text{m}^3 \cdot \text{K}}{\text{mol}}$	A/R K^2
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	0.499	3.75	2.31	2.36	0.018
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	0.482	8.75	5.52	5.50	0.013
$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.373	15.75	9.80	9.89	0.35
$2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	0.765		~ 0 () 0.398 (\perp)		6.1×10^{-6}

Una masa de cristal que contenga exactamente N_A (número de Avogadro) de iones magnéticos se llama masa molecular \mathcal{M} . Las masas moleculares de los cuatro cristales de la Tabla 18.1 se dan en la Tabla 18.2. La constante de Curie por mol viene dada por

$$C'_C = \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ 1/mol} \times (9.27)^2 \times 10^{-48} \text{ J}^2/\text{T}^2 \times 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}}{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}} g^2 J(J+1).$$

$$C'_C = 1.57 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3 \text{ K}}{\text{mol}} g^2 J(J+1) \quad (18-20)$$

y proporciona los valores calculados de la Tabla 18.2. La concordancia con los valores medidos es muy buena.

18.4. PROPIEDADES TERMICAS DE UN SUBSISTEMA DE IONES MAGNETICOS

La energía interna de un subsistema de iones magnéticos viene dada por la Ecuación (18-8), a saber,

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{\mathcal{K}} + \mu_0 \mathcal{K} M.$$

Tenemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{\mathcal{K}} &= \frac{d \ln Z_{\mathcal{K}}}{da} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_{\mathcal{K}} + \frac{d \ln Z_{\text{int}}}{dT} \\ &= JB_J(a) \left(-\frac{g\mu_B \mu_0 \mathcal{K}}{kT^2} \right) + \frac{d}{dT} [\ln (g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT})] \\ &= -\frac{g\mu_B \mu_0 \mathcal{K}}{kT^2} JB_J(a) + \frac{(g_1 \delta_1 / kT^2) e^{-\delta_1/kT}}{g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT}}. \end{aligned}$$

Por tanto,
$$U = -Ng\mu_B\mu_0\mathcal{H}JB_J(a) + \frac{N\delta_1}{1 + (g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}} + \mu_0\mathcal{H}M. \quad (18-21)$$

Según la Ecuación (18-16), el primer término de la derecha es $-\mu_0\mathcal{H}M$, lo cual anula el tercer término, de modo que

$$U = \frac{N\delta_1}{1 + (g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}}. \quad (18-22)$$

Dado que

$$T dS = dU - \mu_0\mathcal{H} dM, \\ T \frac{dS}{dT} = \frac{dU}{dT} - \mu_0\mathcal{H} \frac{dM}{dT}. \quad (18-23)$$

Para M constante, el miembro de la izquierda es C_M , y ya que U es función solamente de T , dU/dT es también solamente función de T . Por tanto,

$$C_M = \frac{dU}{dT}, \quad (18-24)$$

y de la expresión de U en la Ecuación (18-22),

$$C_M = \frac{-N\delta_1(g_0/g_1)(-\delta_1/kT^2)e^{\delta_1/kT}}{[1 + (g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}]^2}.$$

Si $N = N_A$, como $N_A k = R$, se tiene que la capacidad calorífica por mol, c_M , viene dada por

$$\frac{c_M}{R} = \frac{\delta_1^2}{k^2 T^2} \frac{(g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}}{[1 + (g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}]^2}. \quad (18-25)$$

que es la *ecuación de Schottky* que se representa en la Figura 18.4 para tres valores diferentes de la reacción g_1/g_0 .

Para apreciar los aspectos numéricos de la ecuación de Schottky, consideremos un subsistema de iones magnéticos en que $\delta_1/k = 0.1$ K y $g_0/g_1 = 1$. En la curva central de la Figura 18.4 vemos a $T = \delta_1/k = 0.1$ K, $c_M/R = 0.2$. Dado que $R = 8.3$ J/mol K, $c_M \approx 1700$ mJ/mol K. Si el resto del cristal tiene una Θ de Debye de unos 250 K y unas 100 veces más partículas, la capacidad calorífica del cristal sería, de la Ecuación (12-21),

$$c \approx 100 \left(\frac{125}{\Theta} \right)^3 T^3 \approx 100 \times \frac{1}{8} \times (0.1)^3 \approx 0.013 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}.$$

¡La capacidad calorífica del subsistema de iones magnéticos es, por tanto, 100 000 veces mayor que la del resto del cristal!

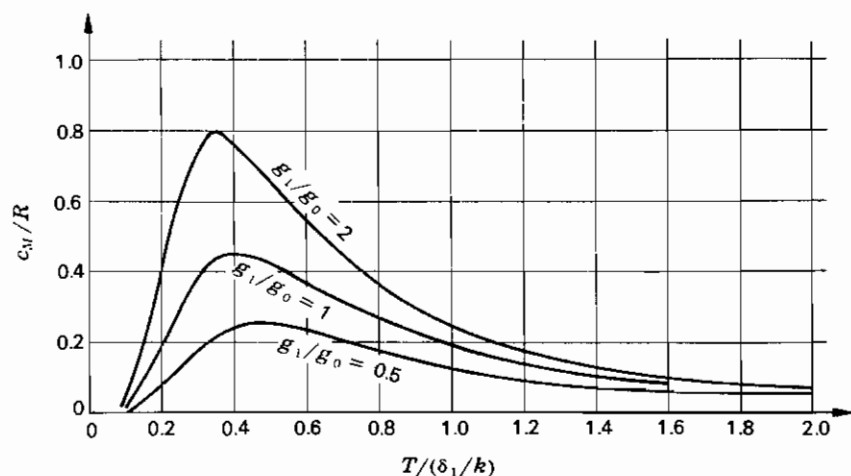


Figura 18.4. Capacidad calorífica, según la ecuación de Schottky, de un subsistema de iones magnéticos cuyo nivel de energía más bajo, en ausencia de campo magnético externo, está dividido en dos estados con degeneraciones g_0 y g_1 , para varios valores de g_1/g_0 .

Muchos subsistemas tienen valores de δ_1/k inferiores a 0.1 K, pero tienen interés y aplicación a temperaturas por encima de este valor. Cuando $T \gg \delta_1/k$, la Ecuación (18-25) se reduce a

$$\frac{c_M}{R} = \frac{g_0/g_1}{(1 + g_0/g_1)^2} \frac{(\delta_1/k)^2}{T^2} = \frac{\text{const.}}{T^2}.$$

La «cola» de la curva de Schottky sigue, por tanto, una ley de proporcionalidad inversa al cuadrado. Es un hecho interesante e importante que este comportamiento se dé a temperaturas superiores no solamente cuando el desdoblamiento por efecto Stark produce dos niveles degenerados, sino también cuando hay cualquier número de niveles muy próximos. Igualmente se halla que otras causas de desdoblamiento, tal como interacciones magnéticas entre iones, cuando $\mathcal{H}=0$, originan una curva $1/T^2$. Por tanto, se acostumbra representar la capacidad calorífica por ion-gramo de una sal paramagnética a temperaturas por encima del máximo de Schottky por la ecuación

$$\frac{c_M}{R} = \frac{A/R}{T^2}. \quad (18-26)$$

Los valores A/R se indican en la última columna de la Tabla 18.2 para cuatro sales paramagnéticas y la ley $1/T^2$ se comprueba en la Figura 18.5 para el sulfato de cobre y potasio.

La última sal, nitrato de cerio y magnesio (abreviadamente NCM), desempeña un papel importante en la física de bajas temperaturas. Es un

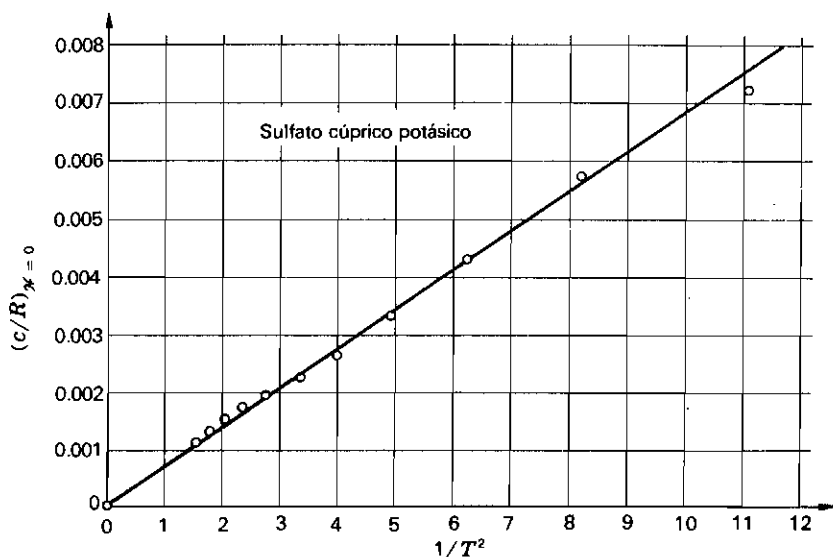


Figura 18.5. Comprobación de la relación $c/R \propto 1/T^2$. (Ashmead.)

crystal complicado con una estructura fuertemente anisótropa. Paralelamente al eje de simetría (eje ternario), el factor de desdoblamiento de Landé g es tan pequeño que la constante de Curie es casi cero. Perpendicularmente a este eje, sin embargo, la constante de Curie tiene un valor apreciable. Si se coloca un monocristal con su eje ternario paralelo a un campo externo, su imanación es muy pequeña. Una simple rotación hasta 90° es todo lo que se requiere para imanar el cristal. Además, la constante de la capacidad calorífica A/R es notablemente reducida, indicando un valor muy pequeño para los distintos factores que desdoblan el nivel de menor energía del ion cerio en ausencia de un campo magnético externo. Se cree que este desdoblamiento se debe a una interacción iónica en lugar del efecto Stark.

La propiedad térmica más importante de un subsistema de iones magnéticos es la entropía. Según la Ecuación (18-17),

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{\chi} + Nk \ln Z;$$

y de la Ecuación (18-14),

$$\ln Z = \ln \sinh \left(J + \frac{1}{2} \right) a - \ln \sinh \frac{a}{2} + \ln (g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT}).$$

Si se introduce $\ln Z$ en la expresión para S , la ecuación que resulta parece complicada, pero tiene propiedades sencillas cuando el intervalo de temperatura se divide en dos partes:

$$(1) \quad T \gg \delta_1/k \quad \text{y} \quad S = S_1(\mathcal{H}/T). \quad (18-27)$$

$$(2) \quad T \leq \delta_1/k \quad \text{y} \quad S = S_2(T, \mathcal{H}).$$

Representando S como función de T , a distintos valores de \mathcal{H} , las curvas resultantes se parecen a las de la Figura 18.6. La curva ST para $\mathcal{H} = 0$ es particularmente significativa. Dentro del intervalo indicado por las líneas de trazos verticales, $S_{\mathcal{H}=0}$ es constante porque la temperatura es demasiado baja para proporcionar una capacidad calorífica apreciable de las partículas no magnéticas, pero demasiado alta para permitir que el desdoblamiento por el campo del cristal o la interacción magnética de los iones presenten un efecto apreciable. Dado que el único término que implica la variación de la energía interna con la temperatura (Ec. 18-22) es proporcionado por la interacción de los iones con el campo del cristal o entre sí, la energía interna es también constante en este dominio de temperaturas. Finalmente, como que $C_M = -T dS/dT = dU/dT$, se deduce que $C_M = 0$ en este dominio.

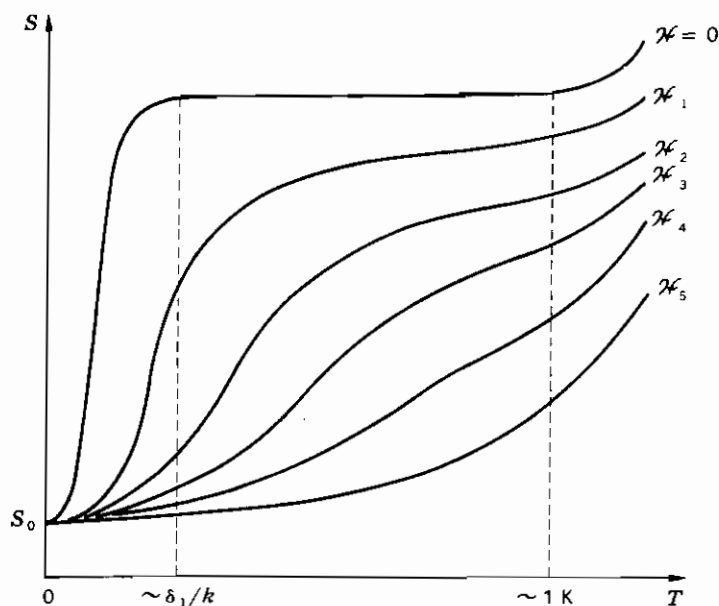


Figura 18.6. Entropía de un subsistema de iones magnéticos en función de la temperatura para varios valores del campo magnético. En la región comprendida entre las dos líneas de trazos, $S_{\mathcal{H}=0}$ es constante, U es constante y $C_M = 0$.

18.5. PRODUCCION DE TEMPERATURAS DE MILESIMAS DE GRADO POR DISMINUCION ADIABATICA DEL CAMPO MAGNETICO

Casi todas las propiedades de la materia presentan cambios interesantes a temperaturas inferiores a 20 K. Por evaporación rápida del ^4He se obtienen con facilidad temperaturas del orden de 1 K. Con el ^3He es posible alcanzar hasta 0.3 K. En 1926, Giauque y Debye sugirieron, independientemente, que con sales paramagnéticas podrían alcanzarse temperaturas mucho más bajas. El fundamento del método se indica gráficamente en la Figura 18.7, donde la entropía de un subsistema iónico se representa en función de la temperatura para dos valores del campo magnético externo, 0 y \mathcal{H}_i . A una temperatura próxima a 1 K, donde la capacidad calorífica de la red de partículas no magnéticas es despreciable, la sal se imana isotérmicamente según el proceso $k \rightarrow i$. Para este proceso, la segunda ecuación $T dS$ da

$$T dS = 0 + \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}.$$

La derivada $(\partial M / \partial T)_{\mathcal{H}}$ es una medida del cambio de alineación de un sistema de imanes que acompaña a un aumento de temperatura (efecto de desorden) cuando se mantiene constante el campo externo (efecto de ordenación). Por tanto, la derivada es *negativa* para todas las sustancias del tipo tratado en este capítulo. Ya que $(\partial M / \partial T)_{\mathcal{H}}$ es negativa, durante una imanación isotérmica se *desprende* calor.

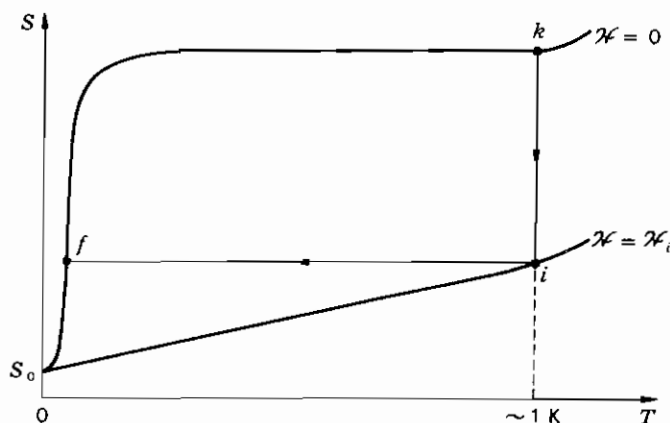


Figura 18.7. En el incremento isotérmico del campo magnético $k \rightarrow i$, la entropía disminuye. En la reducción adiabática del campo magnético $i \rightarrow f$ (hasta campo nulo), la temperatura disminuye.

El segundo paso, $i \rightarrow f$, es una disminución adiabática reversible de \mathcal{H} en la cual

$$0 = C_{\mathcal{H}} dT + \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}.$$

Como que $(\partial M / \partial T)_{\mathcal{H}}$ y $d\mathcal{H}$ son ambos negativos, se deduce que dT es negativo. Este cambio de temperatura se llama *efecto magnetocalórico*. Experimentos de este tipo fueron realizados primeramente por Giauque en América y fueron seguidos por Kurti y Simon en Inglaterra y por Haas y Wiersma en Holanda. En estos experimentos, una sal paramagnética se enfría hasta la menor temperatura posible con la ayuda de helio líquido. Después se aplica un fuerte campo magnético, produciendo un aumento de temperatura en la sustancia y una consiguiente corriente de calor hacia el helio que la rodea, por lo cual algo de éste se evapora. Al cabo de un rato, la sustancia está fuertemente imanada y lo más fría posible. En este momento se hace el vacío en el espacio que envuelve la sustancia y se anula el campo magnético. La temperatura de la sal paramagnética desciende a un valor inferior.

La sal paramagnética puede ser un monocristal, un polvo prensado o una mezcla de pequeños cristales en forma de esfera, cilindro o esferoide. Se coloca en un espacio que se puede conectar unas veces a una bomba de vacío y otras a un suministro de gas. Este espacio está envuelto por helio líquido cuya presión (y por tanto su temperatura) se pueden variar. Alrededor del helio líquido hay nitrógeno líquido y el espacio intermedio está vacío. Se admite gas helio en el espacio que contiene la sal paramagnética antes de accionar el imán. El aumento de temperatura producido por la acción del imán produce un flujo de calor a través del gas helio hacia el helio líquido. En otras palabras, el gas helio se usa como conductor del calor para permitir que la sal paramagnética alcance rápidamente la temperatura de equilibrio. Por ello se le llama *gas cambiador*. Tan pronto como se ha alcanzado la temperatura de equilibrio, se extrae el gas cambiador, dejando la sal paramagnética térmicamente aislada. En muchos experimentos anteriores, la disminución adiabática del campo se efectuaba haciendo girar todo el criostato hasta sacarlo del campo magnético producido por un gran electroimán, tal como el ilustrado en la Figura 18.8. Últimamente se han construido solenoides de muchos millares de vueltas de hilo superconductor, a través del cual circulan corrientes de 10 a 1000 A. No hay disipación de energía en la bobina mientras se mantenga a una temperatura inferior a la que el hilo es superconductor. En la Figura 18.9 se compara el aparato convencional experimental con el aparato moderno. Con un imán superconductor, (1) puede ser mayor el espacio de la muestra; (2) el campo magnético se puede hacer más intenso; (3) el coste del imán puede ser la cuarta parte del imán convencional, y (4) la potencia necesaria es despreciable.

El paso siguiente es calcular la temperatura. Para este fin se usan bobinas de hilo independientes que envuelven la sal paramagnética. Se mide la susceptibilidad paramagnética M/\mathcal{H} , que es función de la temperatura, por

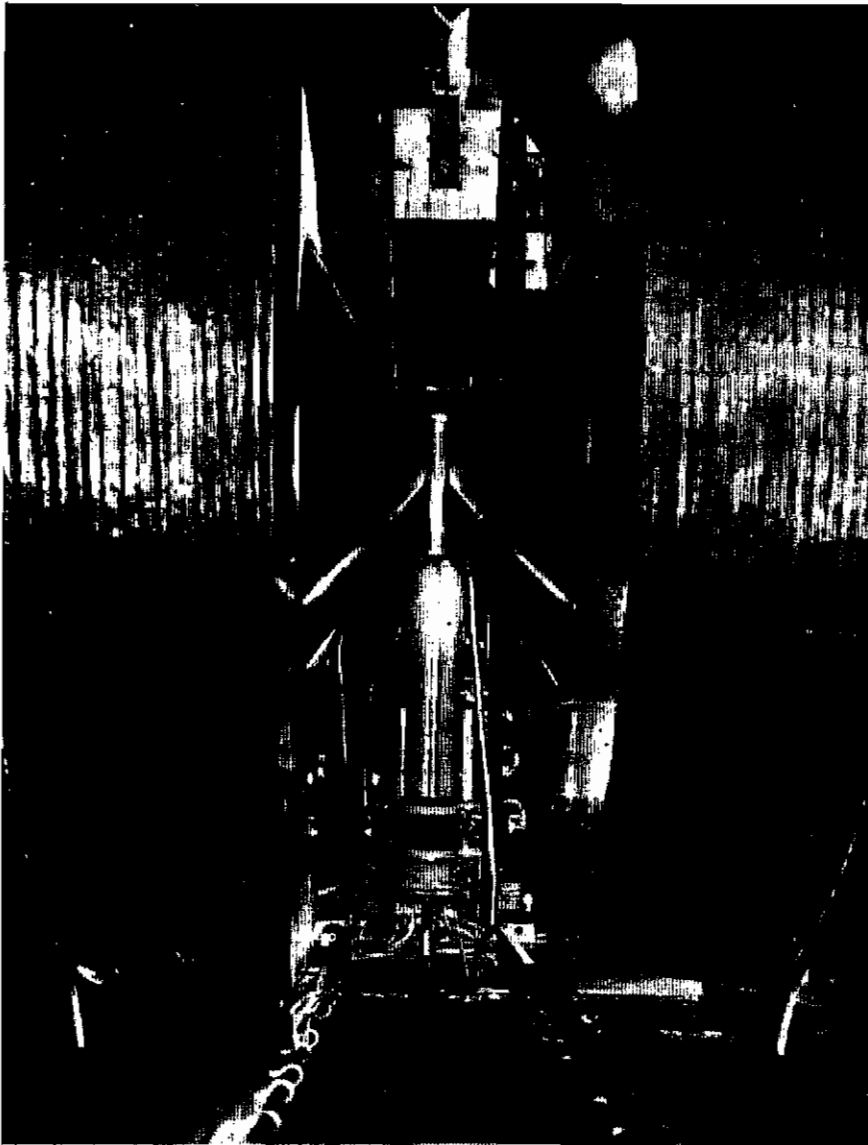


Figura 18.8. El famoso electroimán del Laboratoire Aimé Cotton en Bellevue, cerca de París, utilizado por Simon y Kurti en algunas de sus experiencias precursoras. (Cortesía de N. Kurti.)

medio de un circuito en puente especial. Se define ahora una nueva escala de temperatura con ayuda de la ecuación de Curie. La nueva temperatura T^* , llamada *temperatura magnética*, se define como

$$T^* = \frac{\text{constante de Curie}}{\text{susceptibilidad}} = \frac{C_c \mathcal{H}}{M}.$$

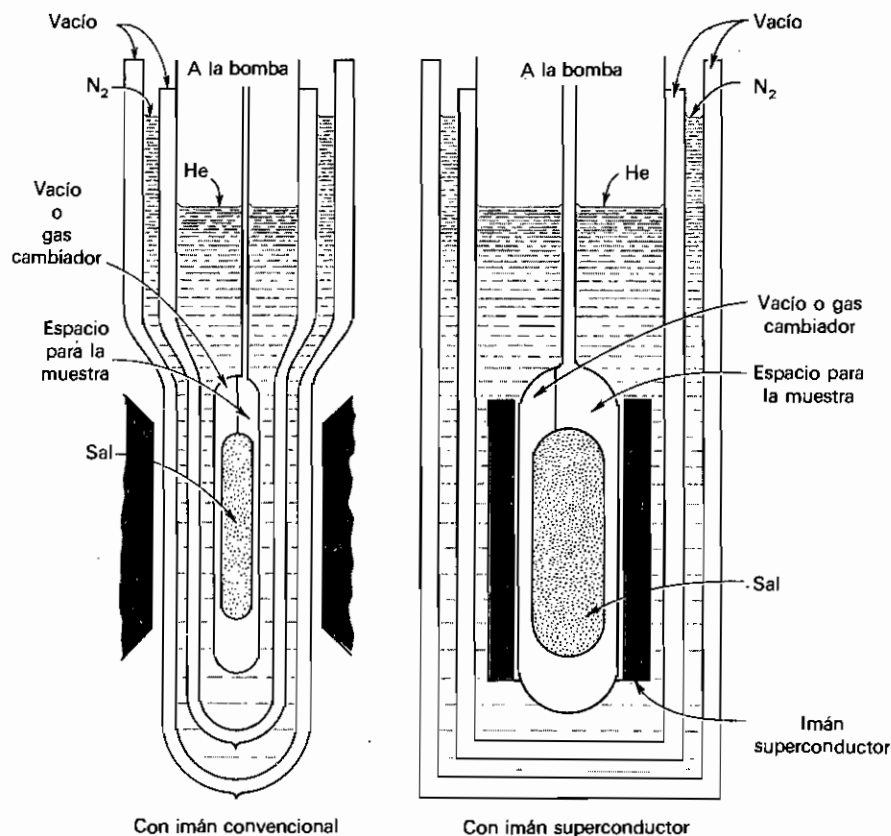


Figura 18.9. Las experiencias de reducción adiabática del campo magnético se realizan más fácilmente con un imán superconductor.

Se ve que en la región donde se cumple la ley de Curie, T^* es la temperatura Kelvin real, mientras que en la región alrededor del cero absoluto se espera que T^* difiera algo de la temperatura Kelvin.

Los primeros resultados de los grandes pioneros en este campo se dan en la Tabla 18.3 (recopilada por Burton, Grayson-Smith y Wilhelm).

Existe un conjunto de condiciones, que se obtienen fácilmente en el laboratorio, bajo las cuales es posible calcular la temperatura final conseguida después de una desimanación adiabática:

1. La temperatura inicial es lo bastante baja para que las contribuciones de las partículas no magnéticas sean despreciables.
2. La temperatura nunca se hace inferior a la de la cola de la curva de Schottky, donde $C_M = A/T^2$.
3. Los valores de \mathcal{H}/T son siempre lo bastante pequeños para que se cumpla la ley de Curie, $M/\mathcal{H} = C_C/T$.

Tabla 18.3. Primeros resultados obtenidos en la producción magnética de bajas temperaturas

Experimentadores	Fecha	Sal paramagnética	Campo inicial 10 ⁶ A/m	Tempe- ratura inicial, K	Temperatura magnética final, T*
Giauque y MacDougall	1933	Sulfato de gadolinio	0.64	1.5	0.25
De Haas, Wiersma, y Kramers	1933	Fluoruro de cerio	2.20	1.35	0.13
		Sulfato de disprosio etilo	1.55	1.35	0.12
		Sulfato de cerio etilo	2.20	1.35	0.085
De Haas y Wiersma	1934	Alumbre crómico potásico	1.96	1.16	0.031
	1935	Alumbre férrico amónico	1.92	1.20	0.018
		Mezcla de alumbre	1.92	1.29	0.0044
		Alumbre de cesio y titanio	1.92	1.31	0.0055
Kurti y Simon	1935	Sulfato de gadolinio	0.43	1.15	0.35
		Sulfato de manganeso y amonio	0.64	1.23	0.09
		Alumbre férrico amónico	1.12	1.23	0.038
		Alumbre férrico amónico	0.66	1.23	0.072
		Alumbre férrico amónico	0.39	1.23	0.114
		Alumbre férrico amónico			

4. El campo magnético externo se reduce a un valor bajo en el cual la imanación es M_f . Tanto \mathcal{H}_f como M_f se pueden hacer igual a cero.

En estas condiciones podemos usar la primera ecuación $T dS$ como sigue:

$$T dS = C_M dT - T\mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_M dM.$$

De la ecuación de Curie tenemos

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_M = \frac{M}{C'_C},$$

y tenemos también

$$C_M = \frac{A}{T^2}.$$

Sustituyendo estos valores en la primera ecuación $T dS$ y haciendo $dS=0$ para una desimanación adiabática, resulta

$$0 = \frac{A}{T^2} dT - T\mu_0 \frac{M}{C_c} dM,$$

o sea,

$$A \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T^3} = \frac{\mu_0}{C_c} \int_{M_i}^{M_f} M dM,$$

donde la sustancia es desimanada hasta una imanación M_f . Realizando las integraciones

$$\frac{A}{2} \left(\frac{1}{T_f^2} - \frac{1}{T_i^2} \right) = \frac{\mu_0}{2C_c} (M_f^2 - M_i^2),$$

y usando la ecuación de Curie,

$$\frac{1}{T_f^2} - \frac{1}{T_i^2} = \frac{\mu_0 C_c}{A} \left(\frac{\mathcal{K}_i^2}{T_i^2} - \frac{\mathcal{K}_f^2}{T_f^2} \right),$$

o

$$\frac{T_f}{T_i} = \sqrt{\frac{\mu_0(C_c/A)\mathcal{K}_f^2 + 1}{\mu_0(C_c/A)\mathcal{K}_i^2 + 1}}. \quad (18-28)$$

Cuando $\mathcal{K}_f = 0$,

$$\left(\frac{T_i}{T_f} \right)^2 = 1 + \frac{\mu_0 C_c}{A} \mathcal{K}_i^2, \quad (18-29)$$

lo cual prueba que se consiguen las temperaturas más bajas con sales en que A es pequeña y C_c es grande. De los valores de A/R y C_c de la Tabla 18.2 se puede ver que el nitrato de magnesio y cerio es la sal más favorable con un factor superior a 100. El gráfico de la Figura 18.10 muestra que las condiciones bajo las que se dedujo la Ecuación (18-29) se cumplen bien para el NCM hasta 0.01 K. El resto del gráfico (hasta 0.002 K) es el resultado de los experimentos de Daniels y Robinson; Hudson, Kaeser y Radford, y de Klerk, junto con los experimentos y cálculos teóricos de Frankel, Shirley y Stone. El gráfico completo permite usar el NCM como termómetro hasta 0.002 K.

La mayor parte de experimentos sobre desimanación adiabática se realizan para conseguir la temperatura más baja posible, en cuyo caso la desimanación prosigue hasta que $\mathcal{K}_f=0$. Si en lugar de reducir el campo hasta cero, permanecemos dentro de la región de campo y temperatura correspondiente al espacio entre las líneas verticales de la Figura 18.6 (es decir, $\mathcal{K}_5 \rightarrow \mathcal{K}_2$ o $\mathcal{K}_3 \rightarrow \mathcal{K}_1$), se obtienen resultados curiosos. Ante todo, la entropía es función de \mathcal{K}/T sólo, por tanto, durante una reducción isen-

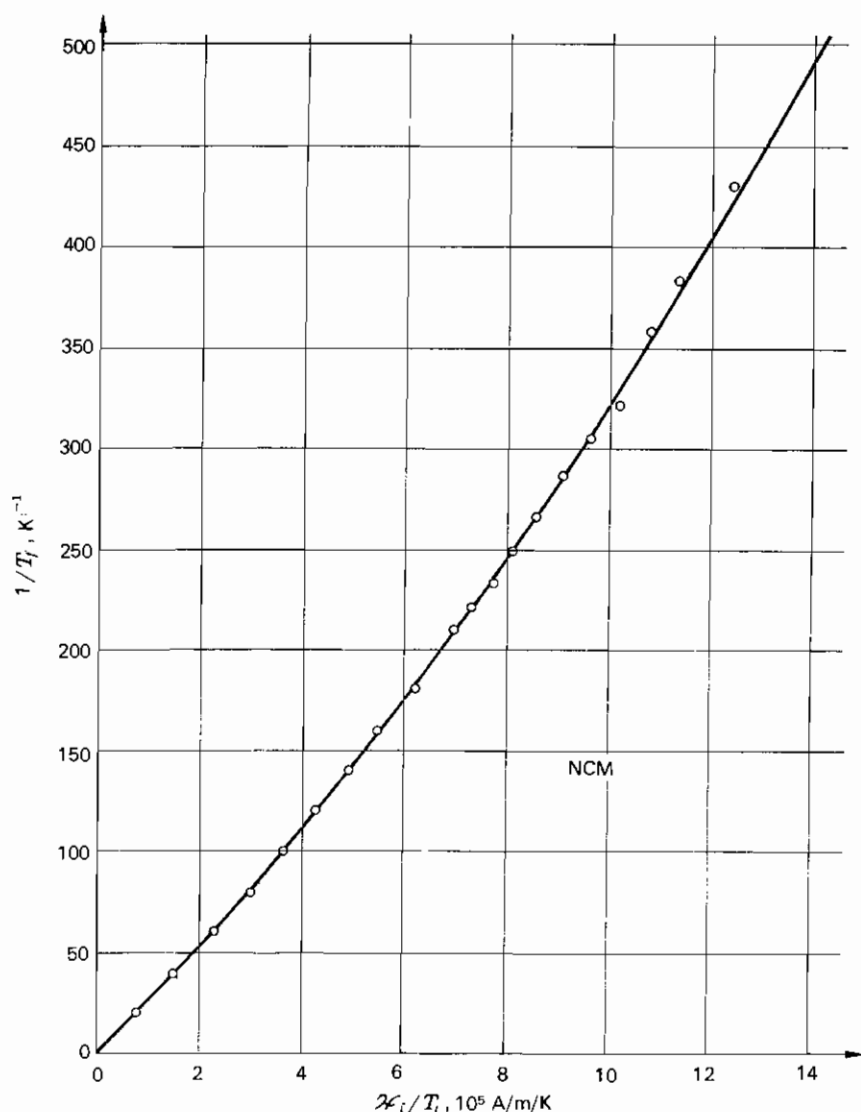


Figura 18.10. Reducción adiabática del campo magnético hasta campo nulo del nitrato de magnesio y cerio. (R. B. Frankel, D. A. Shirley y N. J. Stone, 1965.)

trópica de \mathcal{H} (no hasta cero), ya que S es constante, la relación \mathcal{H}/T debe permanecer constante. Que esto es cierto bajo las condiciones especificadas se demuestra por los resultados experimentales de Hill y Milner, indicados en la Figura 18.11. En segundo lugar, si \mathcal{H}/T es constante, como M es función de \mathcal{H}/T sólo, ¡ M es constante! Si, por tanto, no cambia la imanación, el término «desimanación» adiabática resulta equivocado. En consecuencia, se ha

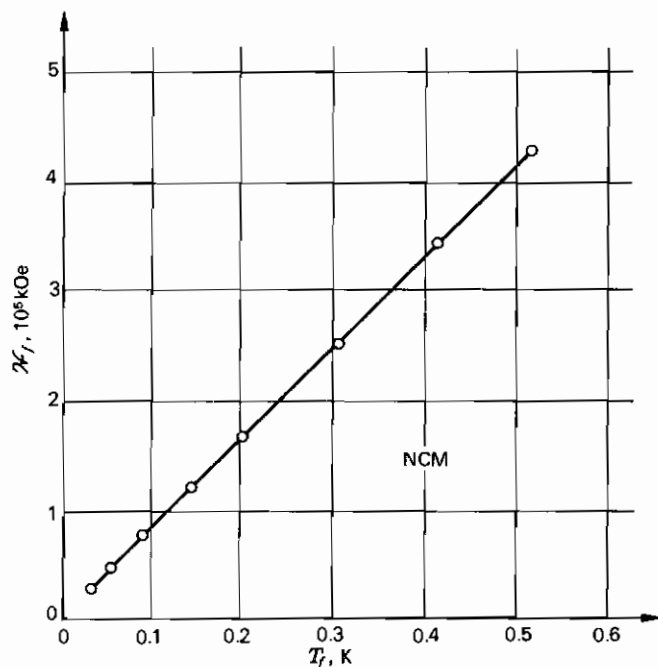


Figura 18.11. Constancia de la razón \mathcal{H}_f/T_f durante la reducción adiabática del campo magnético del NCM desde \mathcal{H}_i, T_i (siempre los mismos) hasta \mathcal{H}_f, T_f . (J. S. Hill y J. H. Milner, 1957.)

sugerido la palabra «degaussación». Debido a que el gauss es una unidad cgs, en este libro nos referiremos al proceso de «desimanación» adiabática como *reducción adiabática del campo magnético*. Si M no cambia (y esto ha sido verificado experimentalmente por de Haas, Wiersma y Casimir, en 1936 y 1940), entonces el trabajo $\mu_0 \int \mathcal{H} dM$ es cero. Pero en un proceso adiabático el trabajo efectuado es igual al cambio de energía interna, de forma que ΔU es cero. Dado que la capacidad calorífica a imanación constante C_M es igual a $(\partial U/\partial T)_M$, entonces C_M es cero. Si la primera ecuación $T dS$ se aplica a este proceso,

$$T dS = C_M dT - T\mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_M dM,$$

tenemos dS , C_M y dM todas igual a cero. Naturalmente, hay que interpretar que estos resultados se aplican solamente cuando las temperaturas no son demasiado bajas y el campo no se reduce a cero. Estas condiciones son importantes en ciertos experimentos sobre subsistemas magnéticos nucleares.

Hagamos que sea ε_i la energía de un ion con un número cuántico total m_i

en un campo \mathcal{H} . Cuando el campo cambia en una pequeña cantidad $d\mathcal{H}$, el cambio de energía $d\varepsilon_i$ es

$$d\varepsilon_i = -g\mu_B\mu_0 m_i d\mathcal{H};$$

y si N_i es la población del estado m_i ,

$$\sum N_i d\varepsilon_i = -(\sum N_i g\mu_B m_i)\mu_0 d\mathcal{H},$$

o sea,

$$\sum N_i d\varepsilon_i = -M\mu_0 d\mathcal{H}. \quad (18-30)$$

Ahora bien, $\sum N_i \varepsilon_i$ es la energía *total* de los iones, es decir, la suma de la energía interna U y de la energía potencial magnética $-\mu_0 \mathcal{H} M$. Así,

$$\sum N_i \varepsilon_i = U - \mu_0 \mathcal{H} M,$$

$$y \quad \sum \varepsilon_i dN_i + \sum N_i d\varepsilon_i = dU - \mu_0 \mathcal{H} dM - M\mu_0 d\mathcal{H}.$$

Puesto que $\sum N_i d\varepsilon_i = -M\mu_0 d\mathcal{H}$, la expresión se reduce a

$$\sum \varepsilon_i dN_i = dU - \mu_0 \mathcal{H} dM,$$

o

$$\boxed{\sum \varepsilon_i dN_i = T dS.} \quad (18-31)$$

Se deduce que una disminución isotérmica de la entropía, que ocurre en la primera fase de cualquier experimento para producir bajas temperaturas, debe implicar cambios en N_i , es decir, cambios de población. Durante la segunda fase, sin embargo, en que ocurre una reducción adiabática del campo magnético, dS es cero y, por tanto, los dN_i son cero, es decir, las poblaciones permanecen sin cambio.

En la Figura 18.12*k*, el subsistema de iones magnéticos está en campo nulo y, por tanto, los estados de energía magnética son extremadamente próximos, habiéndose eliminado algo de la degeneración por efectos eléctricos y magnéticos internos. Ya que los estados se hallan tan próximos, están igualmente poblados. De $k \rightarrow i$ las poblaciones cambian de manera que los estados de baja energía están altamente poblados, como se muestra en la Figura 18.12*i*. En la última fase, $i \rightarrow f$, las poblaciones permanecen constantes para mantener constante la entropía.

18.6. TERMOMETRIA DE BAJAS TEMPERATURAS

Cuando se licúa un gas, el punto de ebullición normal (o, en el caso del dióxido de carbono, el punto de sublimación normal) y las temperaturas y

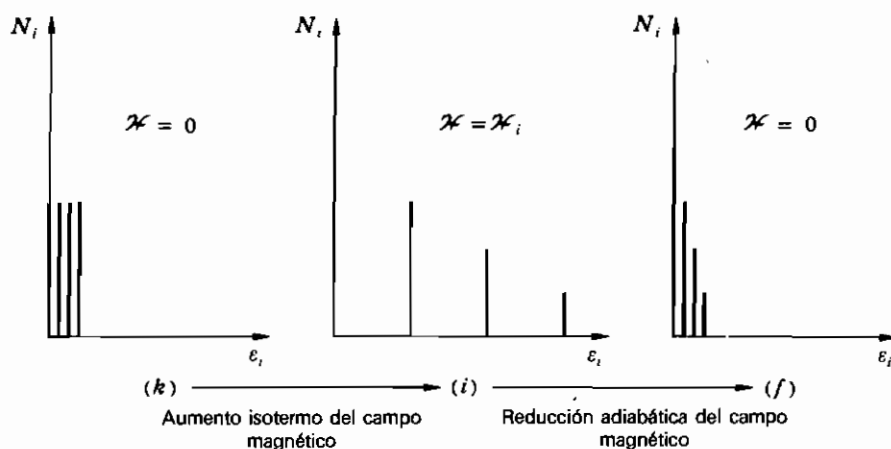


Figura 18.12. Cambios en los estados de energía y poblaciones iónicas durante la producción isoterma del campo magnético $k \rightarrow i$ y la reducción adiabática del campo magnético $i \rightarrow f$.

presiones del punto triple se deben determinar con gran exactitud. Las temperaturas se miden generalmente con un termómetro de gas helio según los principios desarrollados en el Capítulo 1. El bulbo del termómetro de gas se incorpora a menudo dentro del aparato de licuación. Las presiones se miden usualmente con un manómetro de mercurio, observado a través del anteojo de un catetómetro. Una vez se han medido estas temperaturas y presiones, se pueden usar como puntos fijos para el calibrado de termómetros de gas de diseño más sencillo. En la Tabla 18.4 se da una lista de algunos de los puntos fijos más importantes en la física de bajas temperaturas.

La menor temperatura que se puede obtener fácilmente con ^4He líquido es del orden de 1 K. Esto se consigue bombeando el vapor lo más

Tabla 18.4. Puntos fijos útiles en la física de bajas temperaturas

Gas	Punto crítico	Punto de ebullición normal	Punto triple	Punto de sublimación normal
Dióxido de carbono	304 K 7.4 MPa		216.6 K 0.518 MPa	194.7 K 101 kPa
Nitrógeno	126.26 K 3.398 MPa	77.35 K 101 kPa	63.14 K 12.5 kPa	
Hidrógeno normal	33 K 1.297 MPa	20.39 K 101 kPa	13.96 K 7.21 kPa	
Helio-4	5.20 K 229 kPa	4.224 K 101 kPa	2.172 K 5.05 kPa	
Helio-3	3.32 K 116 kPa	3.195 K 101 kPa	0.026 K 3.4 MPa	

rápida mente posible a través de un tubo ancho. Con bombas especiales de gran velocidad se han alcanzado temperaturas del orden de 0.7 K, pero esto es raro. No se pueden conseguir temperaturas inferiores a 0.7 K por bombeo de ^4He líquido debido a que una capa de helio líquido II trepa por las paredes del tubo de bombeo, se vaporiza y después se vuelve a recondensar.

Uno de los principales métodos para alcanzar temperaturas significativamente inferiores a 1 K es el uso del criostato de evaporación de ^3He . El límite inferior de bombeo de un baño líquido de ^4He es una temperatura de unos 0.7 K, pero el límite inferior para ^3He está ligeramente por debajo de 0.3 K. Hay dos razones para un mejor funcionamiento con ^3He . Primeramente, la presión de vapor del ^3He es, a cualquier temperatura, mayor que la presión de vapor del ^4He a la misma temperatura. Segundo, a estas temperaturas no hay capa de ^3He superfluido que suba por las paredes, como en el caso de la fase II del helio líquido ^4He . Así, se puede bombear un baño de ^3He usando un tubo de diámetro ancho sin necesidad de recurrir a una construcción para suprimir el arrastre de la capa de líquido. La temperatura crítica de ^3He es 3.32 K y su presión crítica es 116 kPa, de manera que el bombeo de ^3He proporciona un intervalo de temperaturas de trabajo desde 3.3 a 0.3 K en el criostato de evaporación de ^3He .

Al estudiar las propiedades de la materia a bajas temperaturas, el dispositivo experimental está rodeado generalmente por un baño de ^4He líquido y la medida de la presión del vapor en equilibrio con el mismo baño líquido o con helio líquido de un depósito independiente, juntamente con una tabla de presión de vapor-temperatura, sirve para determinar la temperatura del aparato y de cualquier termómetro secundario montado en el mismo.

Los termómetros de gas y de presión de vapor son aparatos complicados, lentos y exigen grandes cuidados. Para medir las capacidades caloríficas, las conductividades térmicas y otras varias magnitudes físicas de interés a bajas temperaturas, se deben efectuar muchas medidas de pequeños cambios de temperatura con rapidez y exactitud. Para estos fines deben usarse termómetros secundarios.

Uno de los primeros que se emplearon fue el termómetro de resistencia hecho de carbón. Los pedazos de papel con depósito de carbón, o tiras de carbón preparadas por pintado con suspensión coloidal, presentan dos ventajas. Tienen capacidad calorífica extremadamente pequeña, por lo que pueden seguir rápidamente los cambios de temperatura, y su resistencia eléctrica, que crece rápidamente al disminuir la temperatura, es insensible a la presencia de un campo magnético. La principal desventaja de tales termómetros es su falta de reproducibilidad. Se deben calibrar de nuevo cada vez que se utilizan.

En 1951, Clement y Quinell descubrieron que las resistencias de radio en cuya composición entra el carbón, fabricadas por Allen-Bradley y calibradas de 0.5 a 1 W, tenían todas las propiedades deseables en un termómetro secundario para bajas temperaturas; es decir, gran sensibilidad, reproducibilidad e insensibilidad a los campos magnéticos. No se conocen las razones de estas desfavorables propiedades, pero ha de atribuirse a estos termómetros la

exactitud de gran parte del trabajo efectuado en la física de las bajas temperaturas desde 1951. Para usar las pequeñas resistencias de radio como termómetros se comienza por quitar la cubierta de plástico y se sustituye por una delgada capa de laca. Después se une el termómetro al aparato experimental o se coloca en un orificio practicado para tal fin. Se mide la resistencia a varias temperaturas conocidas por haberlas medido a partir de la presión de vapor del helio. J. R. Clement realizó el mayor número de tales medidas probando varias ecuaciones empíricas para representar la relación entre la resistencia R' y T . Una de las ecuaciones más satisfactorias es

$$\sqrt{\log R'/T} = a + b \log R', \quad (18-32)$$

que concuerda con los resultados experimentales con errores del orden de milésimas de grado. Si se calibra un termómetro de resistencia de carbón en la región del helio líquido y después *se mantiene por debajo de 20 K*, conserva indefinidamente su calibrado. Después de calentarlo a la temperatura ambiente, sin embargo, deberá ser recalibrado al llevarlo de nuevo a las temperaturas del helio.

Con ayuda de un termómetro de resistencia de germanio desarrollado por Kunzler, Geballe y Hull en los laboratorios de Bell Telephone se consigue mejor reproducibilidad. El germanio se «contamina» con exceso de átomos de arsénico y después se encierra en cápsulas llenas de helio. En un estudio de varios de estos termómetros de semiconductores juntamente con termómetros de resistencias de radio, Lindensfeld da como límite superior de la variabilidad de la temperatura correspondiente a una resistencia dada el valor de ± 0.4 mK, superior a lo que es posible alcanzar con resistencia de carbón. La principal ventaja de los termómetros de germanio es su reproducibilidad. Mantienen su calibrado después de cualquier número de ciclos entre la temperatura del helio y la temperatura ambiente.

Algunas sales paramagnéticas cumplen la ley de Curie muy exactamente hasta 1 K e incluso por debajo. Si se determina la constante de Curie mediante mediciones a temperaturas conocidas, la sal magnética se puede usar como termómetro. En la región del helio líquido, el cambio de imanación de todas las sales paramagnéticas es bastante pequeño. Para medir temperaturas del orden de 1 mK se debe medir la imanación con una precisión extraordinaria mediante un magnetómetro SQUID. El dispositivo superconductor cuántico interferencial (superconducting quantum interference device, SQUID), basado en el concepto de cuantificación fluxoidal de un superconductor y en el efecto túnel de Josephson a través de una «unión débil» entre dos superconductores, puede utilizarse como magnetómetro de bajas temperaturas *extraordinariamente sensible*. El termómetro magnético es sumamente importante a temperaturas inferiores a 1 K, pues entonces su cambio de imanación es muy considerable para un pequeño cambio de temperatura.

A temperaturas por debajo de la región en la que se cumple la ley de Curie y que se han representado por la llamada temperatura magnética

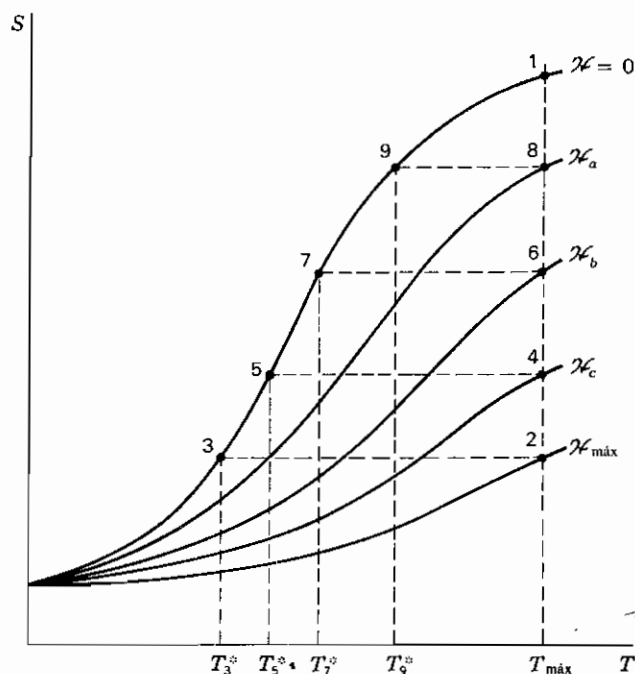


Figura 18.13. Incrementos isotérmicos del campo magnético y reducciones adiabáticas del campo magnético representados en un diagrama entropía-temperatura. Por encima de $T_{\text{máx}}$ son temperaturas Kelvin; por debajo de $T_{\text{máx}}$ son temperaturas magnéticas.

$T^* = C_c \mathcal{H} / M$, hay que determinar las correspondientes temperaturas Kelvin. Para comprender cómo se hace consideremos las curvas ST de la Figura 18.13 que indican varios incrementos isotérmicos del campo magnético ($1 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 4$ ó $1 \rightarrow 6$, etc.) y varias reducciones adiabáticas del campo magnético ($2 \rightarrow 3$, $4 \rightarrow 5$ ó $6 \rightarrow 7$, etc.). Midiendo la susceptibilidad magnética en cada uno de los puntos 3, 5, 7, etc., y usando el valor conocido de la constante de Curie, se pueden obtener los valores T^* en estos puntos. Tomando el proceso $1 \rightarrow 2$ como imanación isotérmica típica, podemos calcular el cambio de entropía $S_2 - S_1$ aplicando la segunda ecuación $T dS$,

$$T dS = C_{\mathcal{H}} dT + \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}.$$

Integrando de la 2, se obtiene

$$S_1 - S_2 = -\mu_0 \int_0^{\mathcal{H}_{\text{máx}}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}. \quad (18-33)$$

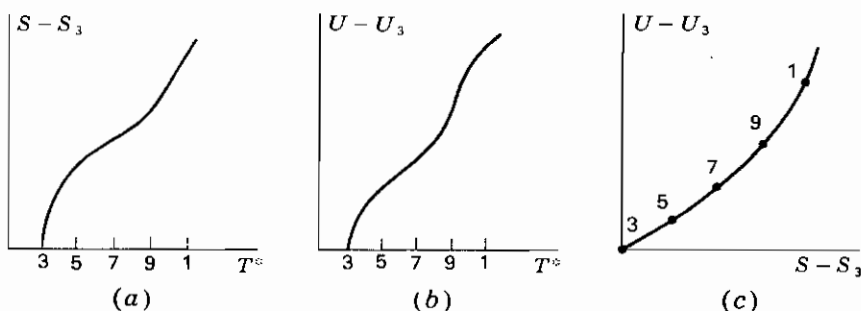


Figura 18.14. Temperaturas Kelvin en los puntos 3, 5, 7, etc., obtenidas midiendo la pendiente de la curva representada en (c) en los puntos señalados.

Dado que la sal paramagnética en cuestión obedece exactamente la ecuación de Brillouin, se puede calcular la integral de la derecha, y, por tanto, después de una serie de cálculos similares podemos obtener $S_4 - S_2$, $S_6 - S_2$, $S_8 - S_2$, etc. Pero estos cambios de entropía son iguales a $S_5 - S_3$, $S_7 - S_3$, $S_9 - S_3$, etc. Como se conocen los valores de T^* en los puntos 3, 5, 7, etc., se puede dibujar un gráfico de $S - S_3$ respecto T^* , como se muestra en la Figura 18.14a.

Imaginemos ahora que hemos efectuado una reducción adiabática del campo magnético $2 \rightarrow 3$ y estamos a la temperatura mínima, caracterizada por la temperatura magnética T_3^* . Con la ayuda de algún dispositivo calefactor adecuado (tal como la bobina calefactora de oro usada por Giuaque, la absorción de rayos gamma empleada por Kurti y Simon o la histéresis magnética utilizada por Klerk), midamos el calor absorbido en campo magnético nulo al pasar de 3 a 5, de 3 a 7, de 3 a 9 y de 3 a 1. Como estas cantidades de calor se miden en un campo magnético nulo, no se efectúa ningún trabajo y, por consiguiente, el calor es igual a la variación de energía interna $U - U_3$. Estos cambios de energía interna se representan en función de T^* en la Figura 18.14b.

Combinando los gráficos (a) y (b) obtenemos el gráfico de la Figura 18.14c, en el cual se representa $U - U_3$ frente a $S - S_3$. Dado que el punto 3 siempre es el mismo, U_3 y S_3 son constantes y, por tanto, la pendiente de la curva en cualquier punto es $(\partial U / \partial S)_{\mathcal{H}=0}$. Dado que $T dS = dU - \mu_0 \mathcal{H} dM$ y $\mathcal{H} = 0$,

$$(\partial U / \partial S)_{\mathcal{H}=0} = T.$$

Una vez se ha seguido este procedimiento y se ha obtenido una tabla de valores de T^* y T , tal como la Tabla 18.5, se pueden calibrar otros termómetros como los de resistencias de radio, cristales de germanio u otras sales paramagnéticas. La sal termométrica más usada es un monocristal de NCM cortado en forma de esfera. La curva de calibrado entre T^* y T ,

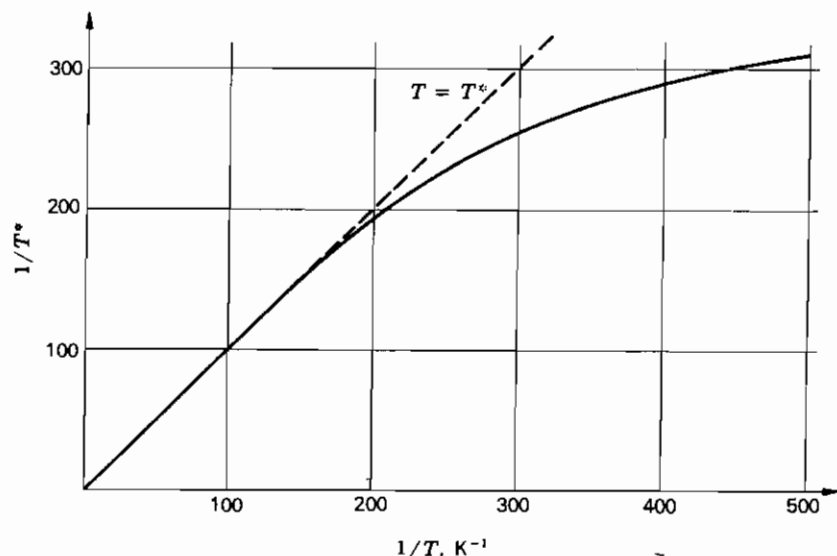
Tabla 18.5. Datos de calibrado para una esfera de NCM

\mathcal{H}_i/T_i , $10^5 \text{ A/m} \cdot \text{K}$	S/R (calculado)	$1/T^*$	$1/T$, K^{-1}	\mathcal{H}_i/T_i , $10^5 \text{ A/m} \cdot \text{K}$	S/R (calculado)	$1/T^*$	$1/T$, K^{-1}
0.80	0.691	20	20	6.21	0.590	180	181
1.51	0.686	40	40	6.96	0.567	200	210
2.31	0.678	60	60	8.11	0.529	230	249
3.02	0.667	80	80	9.63	0.477	260	305
3.70	0.654	100	100	11.30	0.420	290	383
4.30	0.640	120	120	12.33	0.384	300	430
4.93	0.625	140	140	14.32	0.321	310	500
5.49	0.610	160	160				

ilustrada en la Figura 18.15, es el resultado del esfuerzo conjunto de muchos físicos, pero las correcciones finales fueron hechas por Frankel, Shirley y Stone, quienes usaron iones de cerio radiactivos orientados cuya temperatura se determinó observando la asimetría de la emisión de rayos gamma.

18.7. FRIGORIFICO DE DILUCION $^3\text{He}/^4\text{He}$

El principio del frigorífico de dilución fue propuesto primeramente por London en 1951 y construido por Das, De Bruyn Ouboter y Taconis en 1965. En 1978, el frigorífico de dilución pudo mantener una temperatura de 2 mK en proceso continuo, desplazando, por tanto, a los frigoríficos basados en la

Figura 18.15. Relación entre T^* y T para una esfera de NCM. (Frankel, Shirley y Stone, 1965.)

disminución adiabática del campo magnético en sales de iones paramagnéticos en muchos campos de investigación.

El funcionamiento del frigorífico de dilución se basa en las propiedades de mezclas líquidas de ^3He y ^4He por debajo del punto lambda del ^4He . La Figura 18.16 muestra el diagrama de fases a la presión del vapor saturado, donde $x = n_3/(n_3 + n_4)$ es la concentración de ^3He y n_3 y n_4 indican el número de átomos de ^3He y ^4He , respectivamente.

Consideremos el punto $A(T, x)$ en la región de una sola fase superfluida, en la que están mezclados ^3He y ^4He y hagamos descender la temperatura mientras la concentración x permanece constante. En el punto $B(T', x)$ sobre la curva de coexistencia la mezcla se separa espontáneamente en dos fases, una concentrada en ^3He (punto B') y la otra diluida en ^3He (punto B). Debido a su menor densidad, la fase concentrada en ^3He flota sobre la fase diluida en ^3He (concentrada en ^4He). A medida que desciende la temperatura, desde T' hasta T'' , la fase superior se concentra más en ^3He , mientras que la fase inferior queda más diluida en ^3He . Un punto que representa la fase concentrada desciende por la rama derecha de la curva de coexistencia hasta

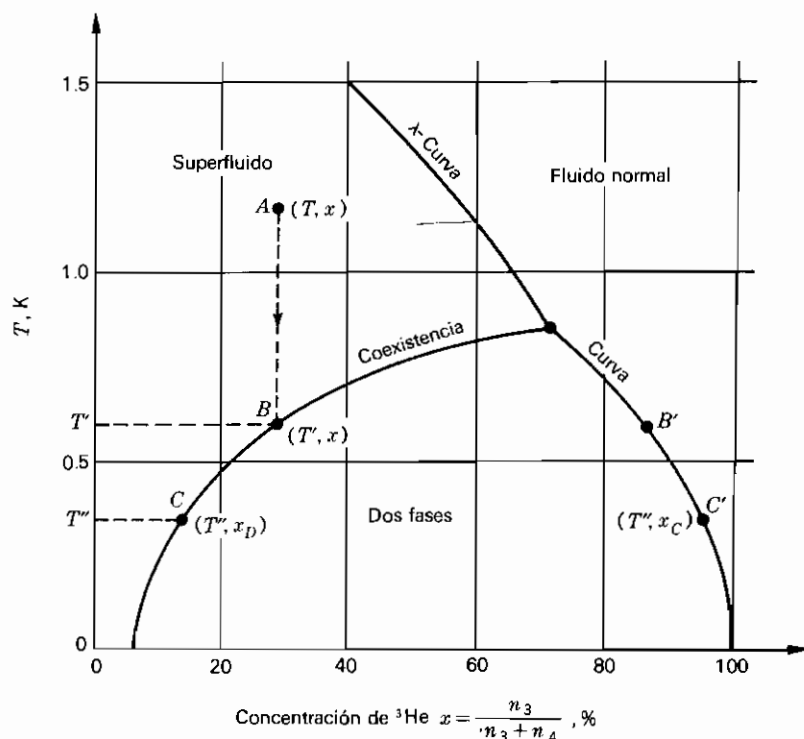


Figura 18.16. Diagrama de fases para mezclas de $^3\text{He}/^4\text{He}$.

(T'' , x_c), mientras que un punto que representa la fase diluida desciende por la rama izquierda de la curva de coexistencia hasta (T'' , x_D). Cuando la temperatura está por debajo de 100 mK, la concentración x_c de la fase superior concentrada se aproxima a 100 por 100, mientras que la fase inferior o diluida se acerca a una concentración x_D de 6.4 por 100. En otras palabras, la fase superior flotante es ^3He casi puro, mientras que la fase inferior sumergida tiene 6.4 por 100 de ^3He y 93.6 por 100 de ^4He .

Las propiedades térmicas del ^3He líquido y del ^4He líquido difieren a bajas temperaturas debido a las diferentes estadísticas cuánticas de los dos líquidos. Un átomo de ^4He tiene un espín nuclear nulo y, por tanto, obedece a la ley estadística de Bose-Einstein. En consecuencia, a temperaturas inferiores a 500 mK, el ^4He líquido está efectivamente en su estado mecanocuántico fundamental (la llamada «condensación de Bose»). Se excitan muy pocos fonones, de modo que el ^4He líquido es termodinámicamente inerte. El isótopo más ligero ^3He tiene un espín nuclear de $\frac{1}{2}$ y obedece la ley estadística de Fermi-Dirac. No presenta condensación de Bose y se comporta muy diferentemente. El calor específico y la entropía del ^3He son relativamente grandes en el intervalo de temperaturas de los frigoríficos de dilución. De manera que es posible transportar una gran cantidad de ^3He de la fase superior concentrada a la fase inferior diluida. Por esta razón, el ^4He en la fase diluida se ha comparado a un «vacío mecánico» para el «gas diluido» de átomos ^3He activos.

Se puede comprender la acción del frigorífico de dilución comparándolo con un frigorífico ordinario de evaporación o criostato. La fase superior concentrada, de átomos ^3He , muy compacta, es análoga a la fase líquida de un frigorífico de evaporación. La fase inferior diluida, de átomos ^3He dispersos entre los átomos de ^4He , es similar a la fase vapor de un frigorífico de evaporación. El enfriamiento se produce cuando el ^3He de la fase concentrada cruza la interfase hacia la fase diluida, análogamente al enfriamiento de un frigorífico de evaporación cuando las moléculas se evaporan de la fase líquida a la fase vapor. Por medio de una bomba de vacío se extraen continuamente átomos de ^3He de la fase diluida, enfriando así el sistema. A diferencia de lo que sucede en un frigorífico de evaporación, en el que la presión de vapor se aproxima rápidamente a cero a medida que disminuye la temperatura, el transporte de ^3He a través del límite de las fases continuará, debido a la solubilidad del 6.4 por 100 de ^3He en ^4He incluso en el límite del cero absoluto.

La Figura 18.17 es un esquema simplificado de un frigorífico de dilución típico. El gas ^3He que entra se preenfía primeramente hasta 4.2 K y después se condensa por contacto con ^4He a una temperatura aproximadamente de 1.3 K. La presión de ^3He se mantiene suficientemente alta para la condensación por medio de una restricción que limita el flujo, llamada impedancia del flujo principal. El líquido entra entonces en el intercambiador de calor, donde se enfría a la temperatura del destilador. Seguidamente, pasa a través de la impedancia del flujo secundario hacia otro intercambiador de calor, para enfriarlo más, antes de que entre en la cámara de mezcla.

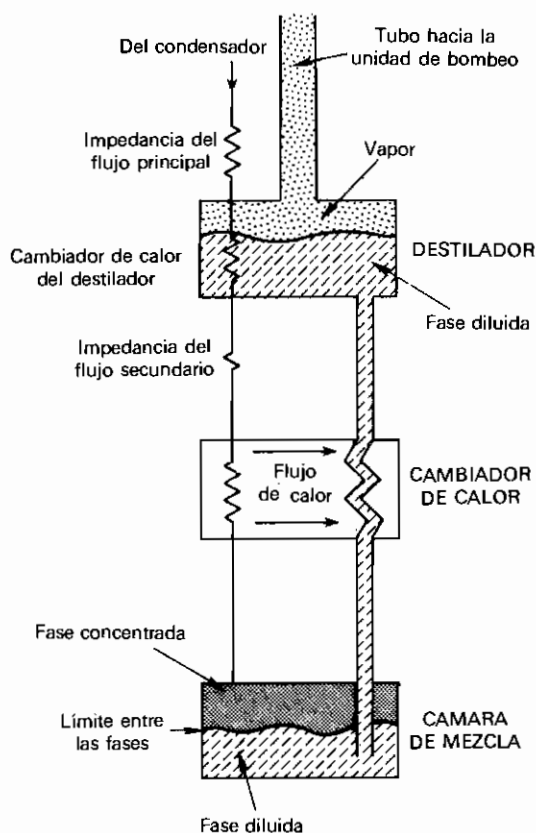


Figura 18.17. Esquema de un frigorífico de dilución de $^3\text{He}/^4\text{He}$ que se introduce en el criostato de bajas temperaturas.

En la cámara de mezcla tiene lugar la separación de fases y la refrigeración. El proceso continuo, resultado de disolver continuamente ^3He de la fase concentrada de la parte superior de la cámara de mezcla con la fase diluida del fondo, se obtiene por circulación de ^3He en el sistema. Después de cruzar el límite de las fases en el interior de la cámara de mezcla, los átomos de ^3He son arrastrados por un gradiente de presión osmótica a lo largo de un tubo de retorno al primer intercambiador. Un calentador dentro de éste eleva la temperatura hasta aproximadamente 0.5 K para evaporar ^3He hacia un tubo conectado a la unidad de bombeo. Allí se comprime el ^3He y se recicla hacia el frigorífico de dilución, proporcionando así un funcionamiento continuo en circuito cerrado. Los frigoríficos de dilución comerciales son fabricados por la S. H. E. Corporation en San Diego, California.

PROBLEMAS

18.1. En un campo magnético \mathcal{H} , donde la energía total de un ion es

$$\varepsilon_i = -g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i + \delta_i,$$

el número de iones N_i con un número cuántico magnético m_i viene dado por la ecuación de Boltzmann. La imanación total M es

$$M = \sum N_i g \mu_B \mu_0 m_i.$$

Demostrar que

$$M = \frac{NkT}{\mu_0} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}} \right)_T.$$

18.2. (a) Deducir la ecuación (18-22) directamente de la relación $U = \sum N_i \epsilon_i$ y de la ecuación de Boltzmann.

(b) Probar que cuando $J = \frac{1}{2}$,

$$B_J(a) = \tanh \frac{a}{2}.$$

18.3. Demostrar que cuando se desprecia el desdoblamiento del nivel de menor energía debido al campo cristalino,

$$(a) \quad \frac{S}{R} = \ln \frac{e^{(J+1/2)a} - e^{-(J+1/2)a}}{e^{(1/2)a} - e^{-(1/2)a}} - Ja B_J(a).$$

(b) Cuando $a \ll 1$,

$$\begin{aligned} \frac{S}{R} &= \ln(2J+1) - \frac{J(J+1)a^2}{3} \\ &= \ln(2J+1) - \frac{C_C}{R} \frac{\mathcal{H}^2}{T^2}, \end{aligned}$$

siendo C_C la constante de Curie.

18.4. Convertir la segunda ecuación de la energía (Cap. 9) de forma que sea apropiada a las coordenadas \mathcal{H} , M y T . Demostrar que como $M = f(\mathcal{H}/T)$, U de un subsistema de iones magnéticos debe ser solamente función de T .

18.5. Para una sal paramagnética que obedece a la ecuación de Brillouin, demostrar que:

$$(a) \quad C_{\mathcal{H}} - C_M = -\mu_0 \mathcal{H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}.$$

(b) Si $T \rightarrow 0$, a \mathcal{H} constante, $C_{\mathcal{H}} \rightarrow C_M$

$$(c) \quad \left(\frac{\partial H^*}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} - M.$$

18.6. Entre el cero absoluto y el punto Curie T_C , un óxido *antiferromagnético* tiene una susceptibilidad magnética que es aproximadamente proporcional a la temperatura; esto es,

$$\frac{M}{\mathcal{H}} = C_C'' T.$$

Demostrar que (a) la entalpía magnética es sólo función de la temperatura y que (b) la capacidad calorífica a campo constante es sólo función de la temperatura.

18.7. (a) Demostrar que para un gas paramagnético,

$$T dS = C_{V, M} dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, M} + T \mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_V dM.$$

534 APLICACION DE LOS CONCEPTOS BASICOS

(b) Si el gas es ideal y obedece la ley de Curie, demostrar que

$$T dS = C_{V,M} dT + nRT \frac{dV}{V} - \frac{T}{C_C} M dM.$$

(c) Dibujar un esquema de una superficie adiabática reversible en un diagrama TVM , suponiendo constante $C_{V,M}$.

18.8. Una sal paramagnética obedece la ley de Curie y también $C_M = A/T^2$. Demostrar que:

$$(a) \quad S = -\frac{1}{2} \frac{A}{T^2} - \frac{M^2}{2C_C} + \text{const.}$$

$$(b) \quad C_M - C_M = C_C \frac{\mathcal{H}^2}{T^2}.$$

(c) La ecuación de una adiabática es $M = \text{const. } \mathcal{H} \sqrt{1 + (C_C/A)\mathcal{H}^2}$

18.9. Hacer un gráfico de la capacidad calorífica del sulfato de gadolinio en función de T desde 1.5 hasta 5.0 K y para valores de \mathcal{H} iguales a 0, 1.6×10^5 , 4×10^5 y 8×10^5 A/m.

18.10. Tómese un sólido paramagnético que obedece la ley de Curie a través de un ciclo de Carnot y comprobar que

$$\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C}.$$

18.11. Desde el punto de vista microscópico, el desorden de un cuerpo sólido paramagnético se puede aumentar de dos maneras: por aumento de su temperatura y por disminución del campo. Desde este punto de vista explicar cómo una disminución reversible del campo magnético debería ser acompañada por una disminución de la temperatura.

18.12. Usando la ecuación de Schottky, Ecuación (18-25), y haciendo $\delta_1/kT = x$,

(a) Demostrar que la capacidad calorífica es un máximo cuando

$$\frac{\frac{x}{2} - 1}{\frac{x}{2} + 1} = \frac{g_1}{g_0} e^{-x}$$

y hallar el valor máximo de x cuando $g_1/g_0 = \frac{3}{2}$.

(b) ¿Cuál es el valor máximo de c_M/R cuando

$$\frac{g_1}{g_0} = \frac{3}{2}?$$

18.13. Dos moles de sulfato de gadolinio que obedecen la ley de Curie están en un campo magnético de 15×10^5 A/m a la temperatura de 15 K. El campo se reduce reversible e isotérmicamente a cero.

(a) ¿Cuánto calor se transfiere?

(b) ¿Cuánto trabajo se realiza?

(c) ¿Cuál es el cambio de energía interna?

(d) ¿Cuál será la temperatura final si el proceso es reversible y adiabático?

18.14. ¿A qué temperatura inicial debería estar el alambre de hierro y amonio para que una disminución adiabática del campo magnético de 8×10^5 A/m hasta un campo final nulo produjese una temperatura final de 0.2 K?

18.15. NCM inicialmente a 1.5 K se imana isotérmicamente desde un campo nulo hasta 4×10^5 A/m.

(a) ¿Cuál es el calor de imanación por mol?

(b) Después de una reducción adiabática del campo magnético hasta un campo de 8×10^4 A/m, ¿cuál es la temperatura final?

18.16. ¿Qué campo inicial se requiere para que una disminución adiabática hasta campo nulo disminuya la temperatura desde 1 hasta 10^{-2} K, utilizando lo que sigue:

(a) Alambre de cromo potasio.

(b) NCM?

18.17. Un sólido a la temperatura T se coloca en un campo magnético exterior de 2.4×10^6 A/m.

(a) Si el sólido contiene iones magnéticos de interacción débil con $J = \frac{1}{2}$ y $g = 1$, ¿a qué temperatura se debe enfriar el sólido de modo que el 75 por 100 de los átomos estén polarizados con su momento magnético paralelo al campo magnético externo?

(b) Si, por otra parte, el sólido fuese parafina con muchos protones (pero sin iones magnéticos), con $I = \frac{1}{2}$, $g_N = 2$ y un momento magnético igual a 1.77×10^{-32} J·m/A, ¿hasta qué valor debería bajarse la temperatura de la parafina para obtener una polarización nuclear del 75 por 100?

18.18. Una muestra de aceite mineral se coloca en un campo magnético externo \mathcal{H} . Cada protón tiene $I = \frac{1}{2}$ y un momento magnético de μ . La aplicación de un campo de radiofrecuencia puede inducir transiciones entre dos estados de energía si su frecuencia ν es igual a $2\mu_0 \mathcal{H}$. La potencia absorbida de este campo de radiación es proporcional a la diferencia en el número de núcleos en los dos niveles de energía. Suponiendo que $kT \gg 2\mu_0 \mathcal{H}$, ¿de qué manera la potencia absorbida depende de T ?

18.19. (a) Un mol de alambre de cromo y potasio está a 1 K y a 8×10^5 A/m. Después de experimentar una disminución adiabática del campo magnético hasta el campo nulo, se sumerge en 36 moles de ^4He líquido a 4.2 K, cuya capacidad calorífica específica es igual a $2.5 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$. ¿Cuál es la temperatura final de la combinación?

(b) Si al finalizar la reducción del campo magnético en la parte (a) se sumerge el alambre en 36 moles de ^4He líquido a 2 K, cuya capacidad calorífica específica es igual a $0.104 T^{6.2} \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$, ¿cuál será la temperatura final de la combinación?

18.20. En un frigorífico de dilución de ciclo único la velocidad de enfriamiento por debajo de 40 mK viene dada por $\dot{Q} = 84 \dot{n}_3 T_M^2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$, donde \dot{n}_3 es la velocidad de flujo molar de ^3He y T_M es la temperatura de la cámara de mezcla. ¿Cuál es la velocidad de enfriamiento para una circulación de $30 \text{ } \mu\text{mol/sec}$ de ^3He y una temperatura de la cámara de mezcla de 12 mK?

MAGNETISMO NUCLEAR, TEMPERATURAS NEGATIVAS Y EL TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

19.1. POLARIZACION DE NUCLEOS MAGNETICOS

Los momentos magnéticos de los iones cromo, hierro y gadolinio se deben a los espines no compensados de los electrones que rodean los núcleos respectivos. Cuando una sal paramagnética que contiene, por ejemplo, el ion cromo con $J = \frac{3}{2}$ se coloca en un campo magnético del orden de 10^6 A/m y la temperatura desciende hasta aproximadamente 1 K (de modo que la relación \mathcal{H}/T es del orden de 10^6 A/m/K), los imanes iónicos se orientan parcialmente en la dirección del campo. Una medida aproximada de esta orientación parcial la proporciona la razón del momento magnético M al valor máximo de saturación M_{sat} . Cuando esta razón se expresa en porcentaje, se denomina a menudo *polarización magnética*. De la Ecuación (18-16),

$$\frac{M}{M_{\text{sat}}} = B_J \left(\frac{g\mu_B\mu_0 \mathcal{H}}{kT} \right),$$

y en las condiciones especificadas,

$$\frac{g\mu_B\mu_0 \mathcal{H}}{kT} \approx \frac{2 \times 9.3 \times 10^{-24} \times 4\pi \times 10^{-7} \times 10^6}{1.4 \times 10^{-23} \times 1} \approx 1.7.$$

En la Figura 18.2, $B_{3/2}(1.7) = 0.86$; es decir, los imanes magnéticos están polarizados en un 86 por 100.

Las partículas en el interior del núcleo de un átomo también tienen

espines que producen *magnetismo nuclear*. El espín nuclear que resulta viene caracterizado por un número cuántico I que desempeña el mismo papel que el número cuántico atómico J . El momento magnético nuclear es mucho más pequeño que el del átomo, unas 2000 veces menor. En la expresión del magnetón de Bohr $\mu_B = eh/4\pi m$, si sustituimos la masa de un protón, obtenemos un *magnetón nuclear*, siendo

$$\mu_N = \frac{\mu_B}{m_p/m_e} = \frac{9 \times 10^{-24}}{1840}$$

$$\approx 5 \times 10^{-27} \text{ J/T.}$$

Cuando los imanes nucleares se someten a un campo magnético externo, el nivel de energía más bajo del núcleo se desdobra en varios estados separados, cada uno de los cuales viene caracterizado por un número cuántico magnético nuclear que puede tomar valores discretos correspondientes a orientaciones discretas del momento magnético nuclear con respecto al campo magnético externo. Estos valores van desde $-I$ hasta $+I$ de unidad en unidad, siendo una réplica exacta de la situación atómica, en la que m varía desde $-J$ hasta $+J$, también de unidad en unidad.

El cálculo del momento magnético nuclear M_N es por completo semejante al del momento atómico, de manera que

$$M_N = N\mu_N g_N I B_I \left(\frac{g_N \mu_N \mu_0 \mathcal{H}}{T} \right), \quad (19-1)$$

siendo g_N el factor de desdoblamiento nuclear, que tomaremos igual a 2. Supongamos que tenemos un núcleo con $I = \frac{3}{2}$ y deseamos producir una polarización nuclear del 86 por 100. Entonces,

$$B_I (g_N \mu_N \mu_0 \mathcal{H} / kT) = 0.86,$$

$$\text{y} \quad \frac{g_N \mu_N \mu_0 \mathcal{H}}{kT} = 1.7,$$

$$\text{o} \quad \frac{\mathcal{H}}{T} = \frac{1.7 \times 1.4 \times 10^{-23}}{2 \times 5 \times 10^{-27} \times 4\pi \times 10^{-7}} \approx 2 \times 10^9 \text{ A/m/K.}$$

Por tanto, si usamos un campo de 2×10^6 A/m, el sistema de espín nuclear tendría que estar a una temperatura de 10^{-3} K para proporcionar una polarización magnética nuclear del 86 por 100. Si fijásemos una polarización menor, podríamos empezar, por ejemplo, en 10^{-2} K. El alineamiento de núcleos en la misma dirección es un procedimiento muy valioso para el físico. Si el núcleo es radiactivo y emite partículas alfa o partículas beta o rayas gamma es importante saber si estas radiaciones se emiten con la misma

abundancia en una dirección que en otra respecto al campo magnético. Si se emiten igualmente en todas direcciones, se habla de *simetría* o *isotropía*. Una dirección preferida que indica *asimetría* o *anisotropía* permite al físico nuclear lo siguiente:

1. Comprobar diversas *leyes de conservación* que se supone son válidas durante las desintegraciones nucleares.
2. Obtener información sobre la *forma* del núcleo.
3. Obtener valores numéricos de ciertas constantes que se necesitan en la teoría de procesos nucleares.

Se ha logrado la polarización nuclear utilizando una temperatura muy baja y un campo muy grande; pero este procedimiento, conocido como *método de la fuerza bruta*, no es asequible en muchos laboratorios.

El método de polarización nuclear que ha dado más frutos fue sugerido por Gorter y Rose e implica el comportamiento de un núcleo sometido a un campo magnético *local* muy intenso (superior a 8×10^6 A/m) producido por *su propia* estructura electrónica. Para comprender esto, consideremos las consecuencias deducidas teóricamente y comprobadas por la experiencia acerca del hecho de que la imanación de un sistema de espines aislados (sea atómico o nuclear, con tal que ni \mathcal{H} ni T sean próximos a cero) es una función de \mathcal{H}/T *únicamente*. Si, por ejemplo, se consigue el 50 por 100 de la saturación magnética con una sal paramagnética particular a la temperatura de 1 K con un campo de 8×10^5 A/m, entonces a la temperatura de 0.01 K solamente se necesitaría un campo de 8×10^3 A/m para producir la misma polarización magnética. En otras palabras, si se usase el material adecuado comenzando en 1 K y disminuyendo el campo desde 8×10^5 hasta 8×10^3 A/m, la temperatura descendería ($\mathcal{H}/T = \text{constante}$) hasta unos 0.01 K, pero *la polarización magnética sería todavía la misma*. También se podría desimantar hasta campo nulo alcanzando así una temperatura algo más baja y después aumentar el campo hasta 8×10^3 A/m y tener todavía disponible una polarización del 50 por 100. Gorter y Rose observaron que estos imanes iónicos polarizados producirían un campo local unidireccional en el núcleo de cada ion que sería mucho mayor que cualquier campo disponible en el laboratorio (antes de conocerse los imanes superconductores), del orden de 8×10^6 A/m o más.

Este experimento lo realizaron repetidamente Roberts y sus colaboradores en los laboratorios de Oak Ridge. Polarizaron núcleos de Mn y Sm y detectaron su polarización midiendo su capacidad de dispersar neutrones lentos polarizados producidos en el reactor de Oak Ridge.

Cuando se polarizan núcleos de cobalto radiactivo ^{60}Co , se emiten rayos γ con diferentes intensidades en diferentes direcciones. Comparando la intensidad en una dirección con la correspondiente a otra perpendicular a ella, se define una magnitud llamada *anisotropía*. Los experimentos muestran que la anisotropía es una función sensible a la temperatura, de manera que si esta función ha sido determinada en experimentos anteriores, una medida de la anisotropía de los rayos γ permite obtener la temperatura.

Uno de los experimentos más espectaculares en la criogenia nuclear fue el realizado por Ambler, Hudson y Wu en el National Bureau of Standards en Washington, D.C., en 1957. Lee y Yang, que más tarde fueron premiados con el premio Nobel, sugirieron que los núcleos de ^{60}Co , al experimentar una desintegración radiactiva, podían emitir partículas beta (electrones) más abundantemente hacia un polo magnético que hacia el otro. Para probar esta hipótesis fue necesario polarizar núcleos de cobalto. Después se emplearon contadores de rayos beta para comprobar si había una diferencia de lectura en el sentido de los polos norte respecto al sentido inverso. El aparato se representa en la Figura 19.1. El ^{60}Co obtenido bombardeando con neutrones

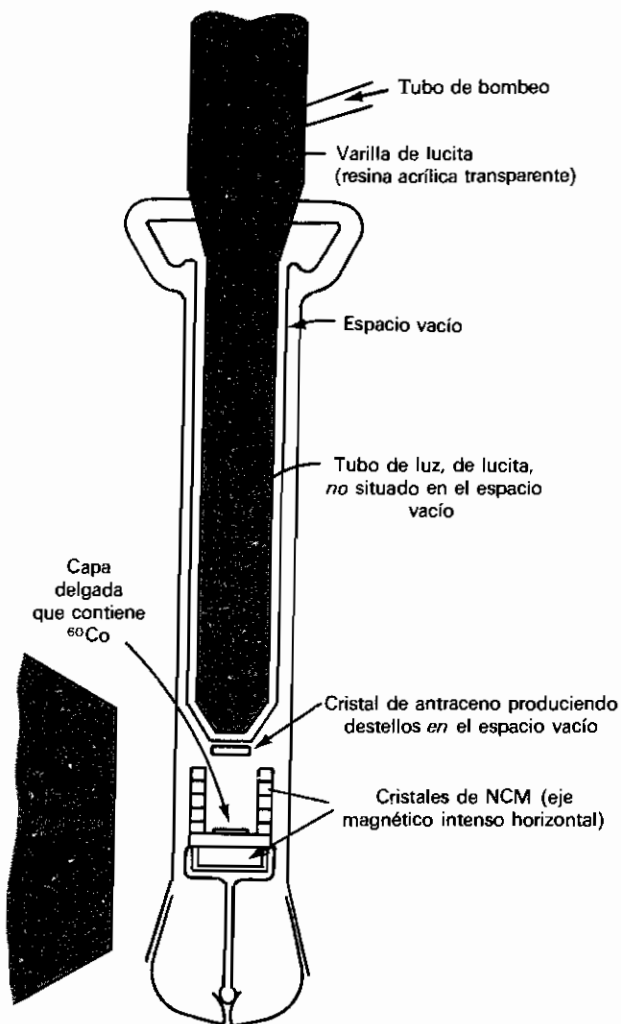


Figura 19.1. Aparato de Ambler, Hudson, Wu para medir la emisión de partículas β por núcleos polarizados de ^{60}Co . (No se representan los vasos dewars de He y N_2 líquidos ni los contadores de partículas β .)

el ^{59}Co radiactivo, se introdujo dentro de la red cristalina del nitrato de magnesio y cerio en forma de una capa fina situada en el fondo de una cavidad de este material en forma de copa. Las partículas beta emitidas por el ^{60}Co (pasando a ^{60}Ni) producían destellos en un pequeño cristal de antraceno. Los destellos de luz recorren *un tubo de luz* que consiste en una varilla de lucita de 4 pies, cuyo extremo superior comunica con un tubo fotomultiplicador y un contador.

El eje magnético intenso de los cristales de NCM era horizontal, de manera que se podía conseguir la imanación isotérmica y la reducción adiabática hasta campo nulo con un campo magnético horizontal. Por este medio, la cavidad de NCM y la capa de ^{60}Co se enfriaron por debajo de 0.01 K. Después se deslizó un solenoide sobre el vaso dewar exterior, usando un campo vertical de unos 8×10^3 A/m para polarizar los iones ^{60}Co sin calentar apreciablemente el NCM. Los intensos campos locales de los núcleos de los iones polarizaban los núcleos de ^{60}Co , dependiendo el sentido de la polarización del sentido de la corriente en el solenoide. Por tanto, podían situarse los polos norte del lado del cristal de antraceno o del opuesto.

La expulsión de partículas beta del ^{60}Co va acompañada de emisión de rayos gamma. Aunque no se indican en la Figura 19.1, había dos contadores de rayos γ para detectar y medir cualquier anisotropía de estos rayos. Como ya se había medido la anisotropía de los rayos gamma en función de la temperatura, sirvió como un termómetro. La curva de la Figura 19.2 muestra *que hay muchas más partículas beta emitidas en sentido opuesto al del campo del solenoide*, es decir, los polos sur de los núcleos ^{60}Co emiten partículas beta en mayor abundancia que los polos norte. Este resultado está en contradicción directa con un principio nuclear, conocido como *principio de conserva-*

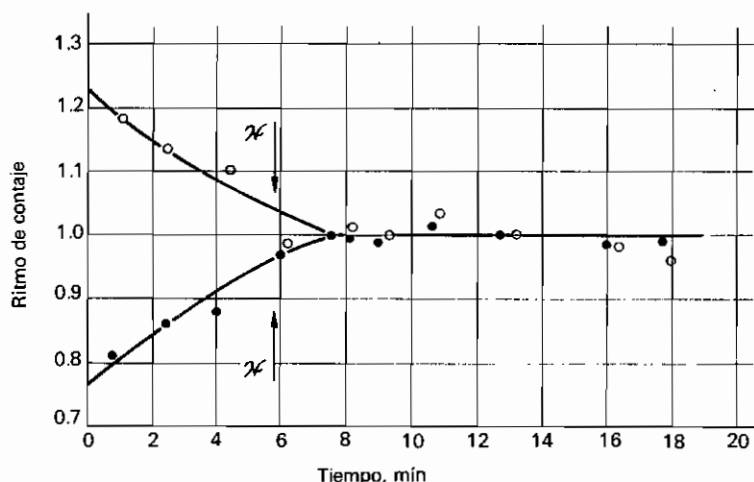


Figura 19.2. Asimetría en la emisión de partículas β por núcleos polarizados. El aumento de tiempo significa aumento de temperatura. La polarización máxima corresponde a la temperatura más baja.

ción de la paridad, según el cual se suponía que ciertos procesos nucleares deberían comportarse de la misma manera para una configuración del núcleo que para su imagen especular. La demostración experimental de que no se conserva la paridad en la emisión beta ha tenido profundas consecuencias en la física teórica y experimental.

19.2. PRODUCCION DE TEMPERATURAS DE NANOGRADOS POR DISMINUCION DEL CAMPO MAGNETICO NUCLEAR

Dado que los imanes nucleares son unas mil veces menos intensos que los iónicos, su polarización requiere temperaturas próximas a 0.01 K y campos de 4×10^6 a 8×10^6 A/m. Hemos visto cómo se pueden proporcionar campos locales de esta magnitud mediante los espines no compensados de los electrones que circulan fuera de cada núcleo. Si se pudiera conseguir que estos núcleos polarizados experimentasen una desimanación adiabática reversible, enfriarían hasta una temperatura cercana a 10^{-5} K. Dado que estos núcleos ocupan una capa delgada sobre un gran cristal a 0.01 K, cualquier pérdida de polarización sería mucho más isotérmica que adiabática. No se puede esperar que unos pocos núcleos enfrien un gran cristal.

Uno de los métodos que se ha usado hasta ahora para conseguir temperaturas por debajo de 10^{-3} K implica un proceso doble, que consiste en una desimanación iónica seguida de otra nuclear. Para este objeto se usan dos campos magnéticos separados proporcionados por dos imanes separados, como se muestra esquemáticamente en la Figura 19.3, diagrama

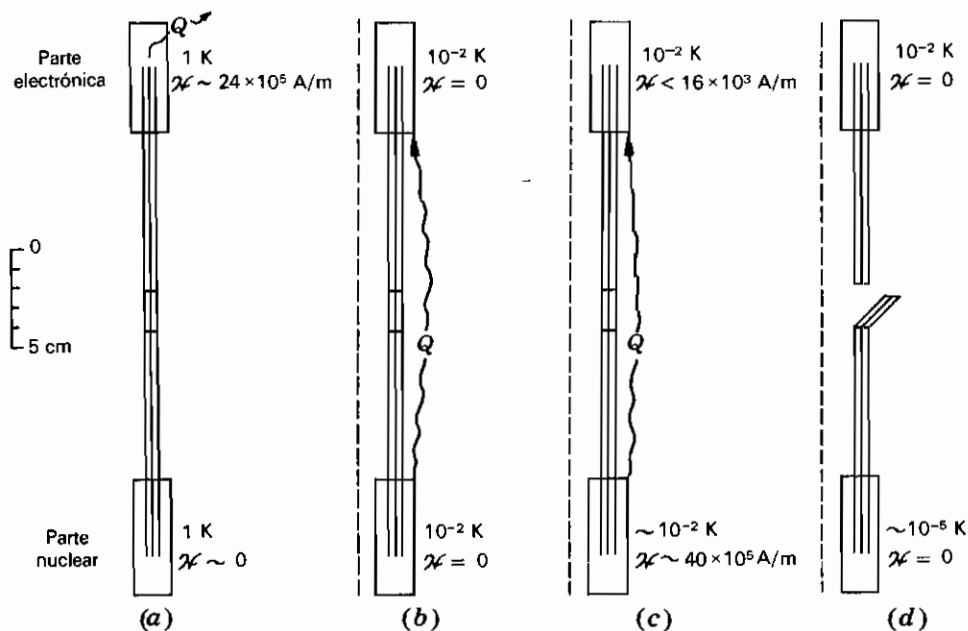


Figura 19.3. Las cuatro etapas del enfriamiento nuclear. (N. Kurti.)

ción de la paridad, según el cual se suponía que ciertos procesos nucleares deberían comportarse de la misma manera para una configuración del núcleo que para su imagen especular. La demostración experimental de que no se conserva la paridad en la emisión beta ha tenido profundas consecuencias en la física teórica y experimental.

19.2. PRODUCCION DE TEMPERATURAS DE NANOGRADOS POR DISMINUCION DEL CAMPO MAGNETICO NUCLEAR

Dado que los imanes nucleares son unas mil veces menos intensos que los iónicos, su polarización requiere temperaturas próximas a 0.01 K y campos de 4×10^6 a 8×10^6 A/m. Hemos visto cómo se pueden proporcionar campos locales de esta magnitud mediante los espines no compensados de los electrones que circulan fuera de cada núcleo. Si se pudiera conseguir que estos núcleos polarizados experimentasen una desimanación adiabática reversible, enfriarían hasta una temperatura cercana a 10^{-5} K. Dado que estos núcleos ocupan una capa delgada sobre un gran cristal a 0.01 K, cualquier pérdida de polarización sería mucho más isotérmica que adiabática. No se puede esperar que unos pocos núcleos enfrien un gran cristal.

Uno de los métodos que se ha usado hasta ahora para conseguir temperaturas por debajo de 10^{-3} K implica un proceso doble, que consiste en una desimanación iónica seguida de otra nuclear. Para este objeto se usan dos campos magnéticos separados proporcionados por dos imanes separados, como se muestra esquemáticamente en la Figura 19.3, diagrama

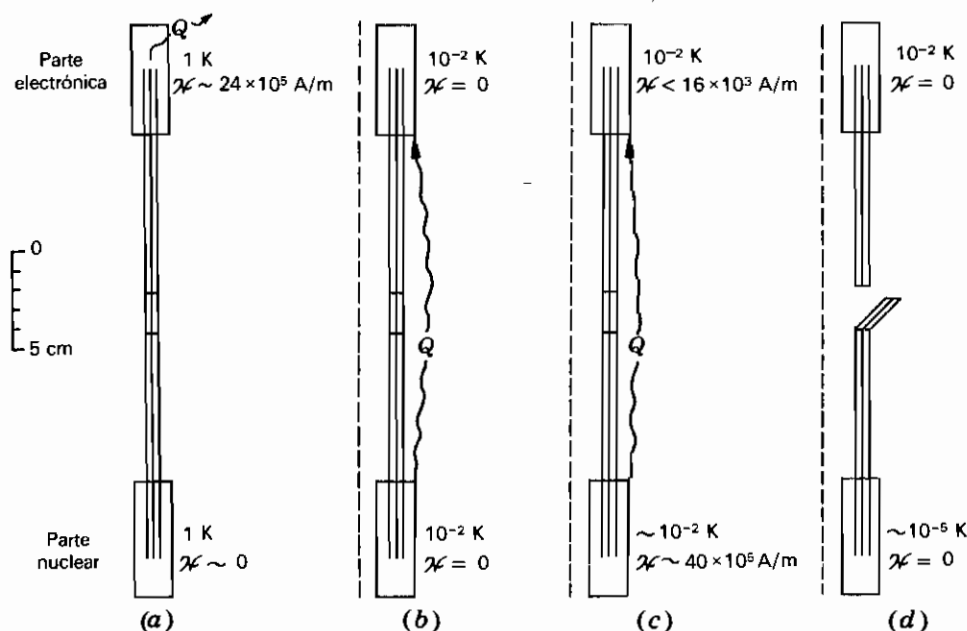


Figura 19.3. Las cuatro etapas del enfriamiento nuclear. (N. Kurti.)

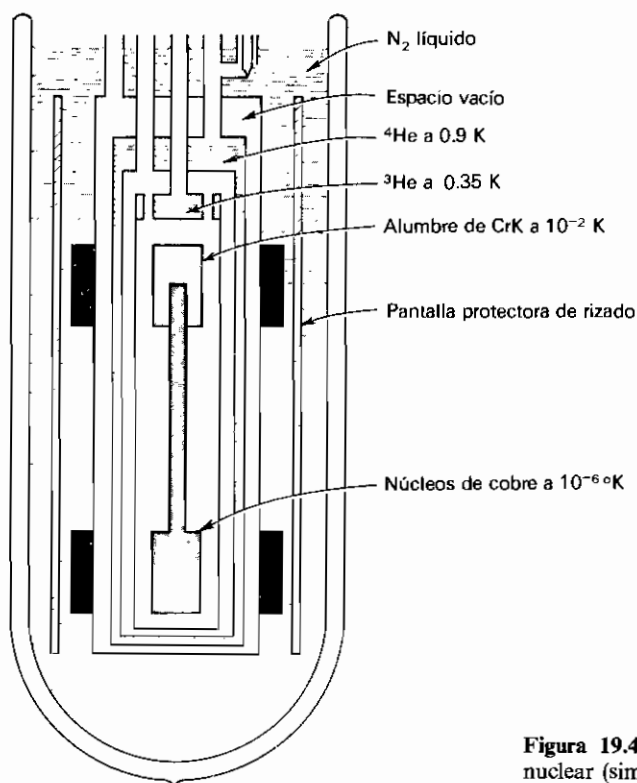


Figura 19.4. Criostato para enfriamiento nuclear (simbólico).

te mediante un método ingenioso concebido por Blaisse. Supongamos que la zona nuclear constituye un *núcleo* rodeado completamente por un cristal (o un grupo de cristales idénticamente orientados) de nitrato de cerio y magnesio con su eje magnético fuerte señalando hacia, por ejemplo, el eje x . Supongamos que se realizan las siguientes operaciones:

1. Imanar isotérmicamente a 1 K en la dirección del eje x .
2. Aislar térmicamente.
3. *Hacer girar el campo hacia la dirección y .* Como el NCM es prácticamente no magnético en esta dirección, experimenta una disminución adiabática del campo magnético y desciende su temperatura, *aunque el campo persista.*
4. Esperar hasta que el NCM frío haya enfriado el núcleo y después disminuir el campo magnético hasta cero, enfriando así el núcleo por su propia desimanación adiabática.

Para alcanzar temperaturas todavía más bajas, se debe trabajar con varias etapas de enfriamiento nuclear en serie. Ehnholm, Ekström, Jacquinot, Loponen, Lounasmaa y Soini, de la Universidad Tecnológica de Helsinki,

construyeron un criostato con dos etapas de enfriamiento, junto a la cámara de mezcla de un frigorífico de dilución $^3\text{He}/^4\text{He}$, como se ilustra en la Figura 19.5. En sus estudios de las propiedades magnéticas de los núcleos de cobre consiguieron una temperatura de 50 nanokelvin.

La menor temperatura que se ha logrado alcanzar (1979) es 5×10^{-8} K!

19.3. TEMPERATURAS KELVIN NEGATIVAS

Recordemos la definición original de la escala de temperaturas Kelvin: dos temperaturas Kelvin son una respecto a la otra como los calores transferidos

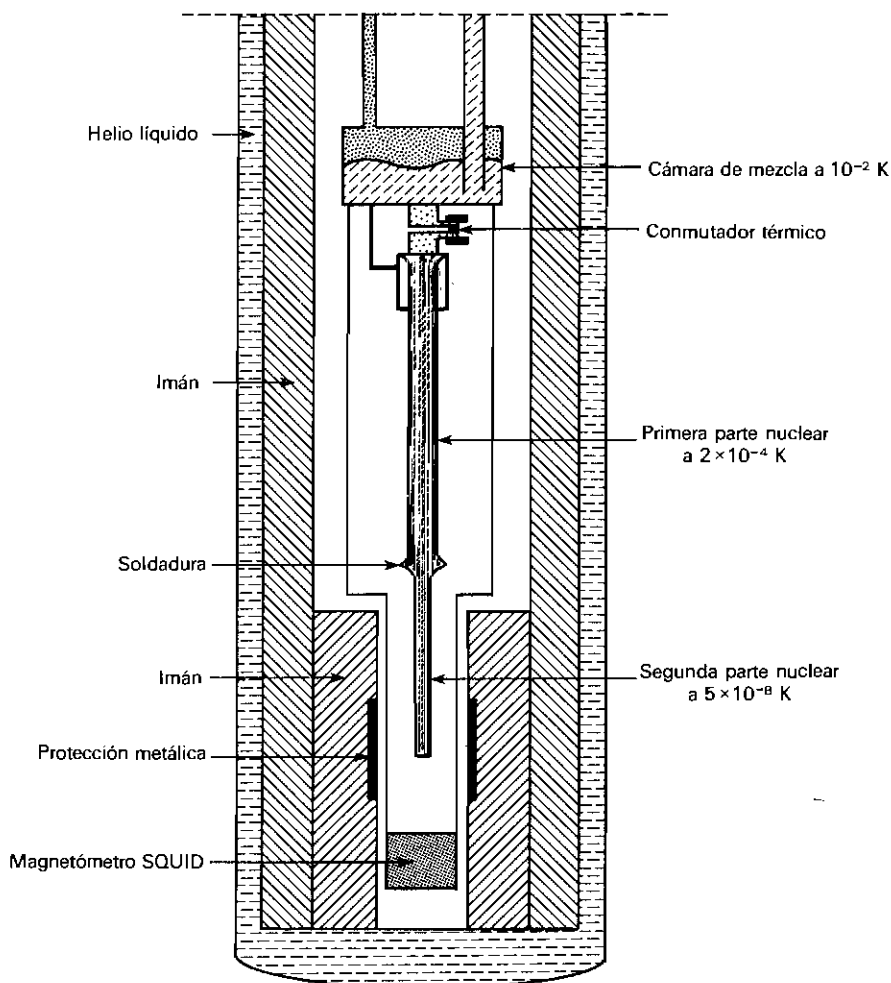


Figura 19.5. Esquema del frigorífico nuclear en cascada. (O. V. Lounasmaa.)

durante procesos isotérmicos a estas temperaturas, siempre que tales procesos isotérmicos terminen sobre las *mismas* superficies adiabáticas. Si Q y Q_s son los valores absolutos de los calores transferidos a las temperaturas T y T_s , respectivamente, la definición original de Kelvin proporciona la relación

$$T = T_s \frac{Q}{Q_s}.$$

Si T_s se refiere a un patrón arbitrario, la elección de un número para T_s es también arbitraria. Si elegimos que sea negativo, entonces todas las temperaturas se expresarán por números negativos. Tanto si T_s se elige positivo como negativo, a medida que Q se hace más pequeño, el valor límite de Q es cero (es decir, la cantidad mínima de calor que se puede transferir es calor nulo) y, por tanto, *el menor valor de T es cero*. En otras palabras, la temperatura más baja es el cero absoluto y si las temperaturas negativas tienen algún significado, *¡no pueden significar temperaturas más frías que el cero absoluto!* Pero ¿qué significado tiene definir la escala Kelvin de la manera usual con $T_s = +273.16$ K?

Un indicio respecto al significado de temperaturas Kelvin negativas nos lo proporciona la expresión utilizada en termodinámica estadística para la temperatura,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V.$$

Los sistemas termodinámicos más conocidos, tales como un mol de gas ideal o un mol de cristal, *tienen un número infinito de niveles de energía*. Al aumentar la temperatura, más y más átomos se elevan a niveles superiores. Esto requiere más y más energía y da lugar a mayor desorden a medida que los átomos se distribuyen sobre más y más estados. A medida que aumenta la energía (dU positiva), la entropía también aumenta (dS positiva); por tanto, la razón dU/dS es positiva. Para que T sea negativa, *¡un aumento de energía debería ir acompañado de una disminución de la entropía!* Obviamente, esto no puede ocurrir cuando un sistema tiene un número infinito de niveles de energía.

Otra manera de considerar la cuestión es con la ayuda de la ecuación de Boltzmann,

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(\epsilon_2 - \epsilon_1)/kT}.$$

Si el sistema tiene un número infinito de niveles de energía, un aumento de temperatura incrementará las poblaciones de niveles de energía cada vez más altos, pero ningún nivel de energía resulta más poblado que el que está debajo, de manera que la proporción N_2/N_1 es siempre menor que 1 y T es positiva. A $T = \infty$, N_2 sería igual a N_1 , pero esto requeriría una cantidad

infinita de energía debido al número infinito de niveles de energía! Evidentemente, para que T fuese negativa, N_2 debería ser *mayor* que N_1 ; es decir, los niveles superiores de energía deberían estar *más* poblados que los inferiores. Esto requeriría incluso una cantidad de energía más que infinita —lo cual todavía resulta más disparatado—. Por tanto, llegamos a la conclusión de que *en el caso de un sistema ordinario que tiene un número infinito de niveles de energía, las temperaturas negativas constituyen un absurdo.*

Pero ¿qué ocurre en un sistema que tiene sólo un número finito de niveles de energía? Supongamos, para concretar, que haya un sistema capaz de existir en sólo dos niveles de energía. Sea el sistema constituido por N partículas y niveles de energía 0 y ε , donde ε es una constante atómica, independiente de cualquier campo externo. La curva que muestra la relación entre la entropía S y la energía interna U se muestra en la Figura 19.6. A energía cero, todos los N átomos están en el nivel de energía inferior, que es un estado de desorden mínimo, entropía cero. Cuando los dos niveles de energía están igualmente poblados, la energía interna del sistema es $N\varepsilon/2$ y hay el desorden máximo y, por tanto, la máxima entropía. Cuando el total de los N átomos están en el nivel superior de energía, $U = N\varepsilon$, y tenemos también el desorden mínimo, o entropía cero. La mitad izquierda de la curva tiene una pendiente positiva y, por tanto, $(\partial U/\partial S)$ es positiva. *La mitad derecha, con pendiente negativa, es la región de las temperaturas negativas.*

Para conseguir temperaturas Kelvin negativas, debemos hallar un sistema con un número finito de niveles de energía y, del modo que sea, conseguir una *inversión de población*; es decir, un estado de equilibrio (o cuasi equilibrio) en que hay más partículas en los estados superiores que en los inferiores.

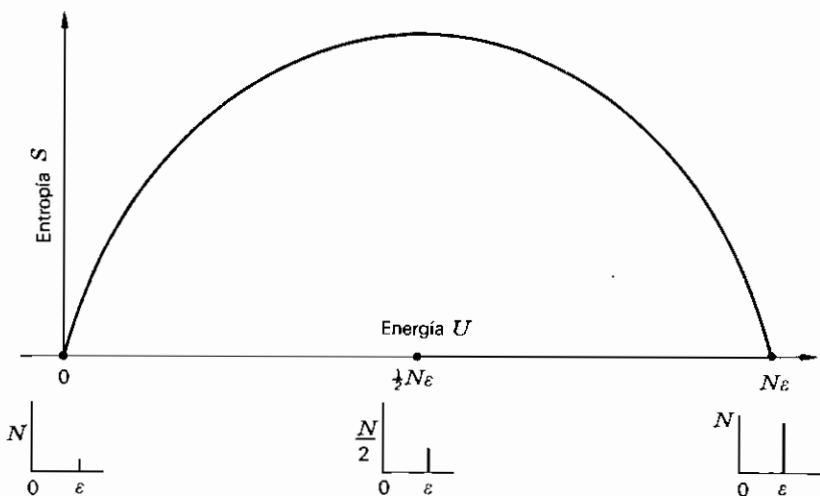


Figura 19.6. Relación entre entropía y energía en un sistema de partículas que puede existir en sólo dos niveles de energía.

Para disminuir la temperatura de una sustancia muy por debajo de 1 K, se usaron las propiedades magnéticas y térmicas de un sistema magnético (iónico o nuclear). El objeto de estos experimentos era enfriar *toda la sustancia*, no solamente el subsistema. Para conseguir esto fue necesario satisfacer las siguientes condiciones:

1. Los iones magnéticos deben interaccionar entre sí con intensidad y rapidez suficientes para que (como las moléculas de un gas) se pueda suponer el equilibrio estadístico y se pueda atribuir una temperatura definida al subsistema iónico.
2. Las partículas no magnéticas (llamadas, abreviadamente, la *red*) no deben tener prácticamente capacidad calorífica en la región de baja temperatura que se considera.
3. Se debe alcanzar con suficiente rapidez el equilibrio entre el subsistema iónico magnético y la red.

Para obtener temperaturas negativas hemos de servirnos de las propiedades magnéticas y térmicas de un subsistema magnético *nuclear* bajo las siguientes condiciones (una de las cuales coincide con una de las mencionadas más arriba, mientras que las otras dos son enteramente diferentes):

1. El subsistema magnético nuclear alcanza el equilibrio consigo mismo muy rápidamente.
2. La red está a la temperatura ambiente, con una gran capacidad calorífica.
3. El equilibrio entre el subsistema magnético nuclear y la red se alcanza lentamente (por ejemplo, de 2 minutos hasta varias horas) para que se puedan efectuar experimentos sobre el subsistema durante este intervalo de tiempo, aunque esté aislado.

El sistema hallado por Pound, Purcell y Ramsey en 1951, que satisface las condiciones para la producción de temperaturas negativas, es el subsistema formado por núcleos de iones litio en un cristal de LiF. Se halló que entraban en equilibrio entre sí en 10^{-5} seg, necesitando unos dos minutos o más para alcanzar el equilibrio con la red, y que cada uno tiene un nivel de energía más bajo que se desdoblaba en sólo cuatro estados magnéticos nucleares ($I = \frac{3}{2}$) por la acción de un campo magnético externo. Las débiles interacciones entre estos núcleos magnéticos implican emisión y absorción de fotones producidos por transiciones entre algunos de los cuatro estados. Es decir, un núcleo pasaría de un estado superior a otro inferior al emitir un fotón, y el núcleo que absorbiese este fotón pasaría de un estado inferior a otro superior. Estas interacciones en la obtención y mantenimiento del equilibrio desempeñan el mismo papel que las colisiones entre las moléculas de un gas.

Los experimentos sobre el subsistema magnético nuclear de LiF se efectúan en un dominio de temperatura y campo similar al que está dentro de las líneas verticales de trazos de la Figura 18.6. En esta región, tanto S como M son funciones de \mathcal{H}/T únicamente; por tanto, en una desimanación

adiabática del campo, como S es constante, ambos \mathcal{H}/T y M son constantes. La energía interna es únicamente función de T y solamente tiene un valor y variación con T apreciable a temperaturas muy inferiores a las que se hicieron los experimentos. Durante un cambio adiabático del campo, dU y dS son nulas ambas, y, por tanto, la expresión para la temperatura dU/dS se hace indeterminada. El análisis anterior de las temperaturas negativas presuponía que el espaciado de los niveles de energía era una constante atómica. Con un subsistema magnético nuclear (o iónico), sin embargo, el espaciado de los niveles $\Delta\epsilon$ depende de \mathcal{H} , y la energía magnética $g\mu\mu_0 \mathcal{H}$ no es interna, sino que es energía potencial externa. Para obtener una expresión útil y apropiada para T , usaremos la *entalpía magnética* H^* , siendo

$$H^* = U - \mu_0 \mathcal{H} M. \quad (19-2)$$

$$\begin{aligned} \text{Dado que} \quad dH^* &= dU - \mu_0 \mathcal{H} dM - M\mu_0 d\mathcal{H} \\ &= T dS - M\mu_0 d\mathcal{H} \end{aligned}$$

$$\text{obtenemos} \quad T = \left(\frac{\partial H^*}{\partial S} \right)_{\mathcal{H}}. \quad (19-3)$$

Haciendo que U tenga el valor cero, $H^* = -\mu_0 \mathcal{H} M$. Dado que tanto M como S son funciones de \mathcal{H}/T , entonces M es una función de S , y $-\mu_0 \mathcal{H} M$ es una función tanto de S como de \mathcal{H} . En la Figura 19.7, la parte inferior del gráfico es la curva de $-\mu_0 \mathcal{H} M$ frente a S a cinco valores diferentes de \mathcal{H} , donde la curva inferior (en \mathcal{H}_1) se refiere al campo mayor. Nótese que $(\partial H^* / \partial S)_{\mathcal{H}}$, la pendiente de cualquier curva de campo constante, es la temperatura T y que la línea vertical $a \rightarrow b$, a S constante, representa una disminución adiabática desde un campo grande \mathcal{H}_1 a uno pequeño \mathcal{H}_5 , durante la cual M y \mathcal{H}/T permanecen constantes. En la mitad superior de la Figura 19.7, $+\mu_0 \mathcal{H} M$ se representa frente a S para campos invertidos, esto es, para valores negativos de \mathcal{H} . La pendiente de cada curva superior en cada punto es negativa, y el proceso $c \rightarrow d$ representa una imanación adiabática durante la cual el subsistema nuclear se *enfria* desde -10 hasta -400 K.

19.4. EL EXPERIMENTO DE POUND, PURCELL Y RAMSEY

En el experimento de Pound, Purcell y Ramsey, el cristal se colocó en un campo magnético de unos 5×10^5 A/m y se le permitió llegar a un equilibrio térmico a la temperatura ambiente de 300 K. En estas circunstancias,

$$\begin{aligned} a &= \frac{g_N \mu_N \mu_0 \mathcal{H}}{kT} = \frac{2 \times 5 \times 10^{-27} \times 4\pi \times 10^{-7} \times 5 \times 10^5}{1.4 \times 10^{-23} \times 300} \\ &= 1.5 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

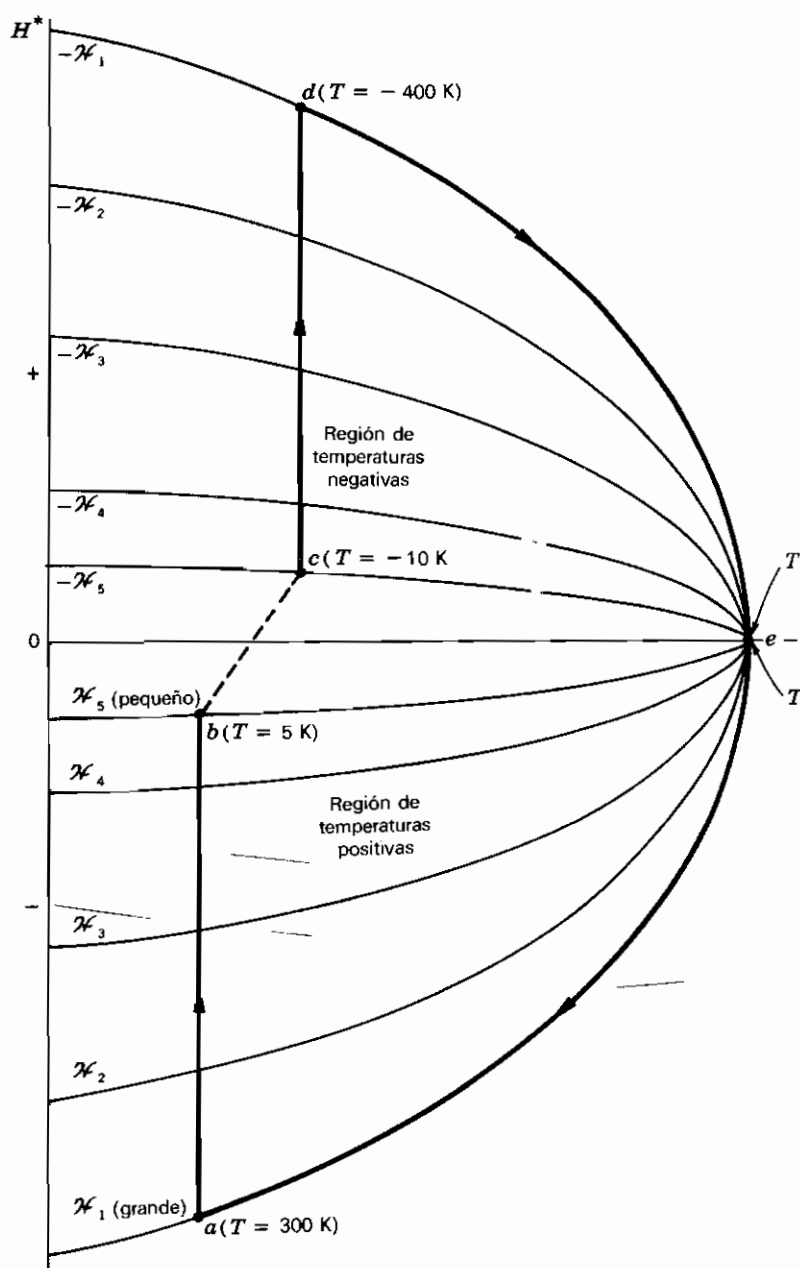


Figura 19.7. Entalpia magnética H^* en función de la entropía S de un subsistema magnético nuclear para cinco campos magnéticos distintos y para los mismos invertidos. $a \rightarrow b$, reducción adiabática del campo; $b \rightarrow c$, inversión rápida del campo magnético; $c \rightarrow d$, incremento adiabático del campo; $d \rightarrow e \rightarrow a$, enfriamiento a través del infinito en un gran campo magnético constante.

A estos valores de a , la función de Brillouin se reduce a

$$B_I(a) = \frac{I+1}{3} a,$$

y la polarización fraccional es

$$\begin{aligned} \frac{M}{M_{\text{sat}}} &= \frac{\frac{3}{2} + 1}{3} \times 1.5 \times 10^{-6} \\ &= 1.3 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

Aunque este valor es muy pequeño, los métodos de la resonancia magnética nuclear (rmn) son todavía eficaces para mostrar la diferencia entre el número de núcleos cuyos momentos magnéticos tienen el sentido del campo y aquellos cuyos momentos son opuestos. El cristal se coloca dentro de una pequeña bobina conectada en serie con un condensador variable. La bobina y el condensador forman el circuito resonante de un oscilador de radiofrecuencia, cuya frecuencia se puede variar ajustando el condensador variable. La salida del oscilador se observa con un receptor ordinario de amplitud modulada (AM). Si la frecuencia del oscilador se ajusta a un valor $\nu_{\mathcal{H}}$, siendo

$$h\nu_{\mathcal{H}} = \Delta\varepsilon = g_N\mu_N\mu_0\mathcal{H}$$

$$\text{y } \nu(\mathcal{H} = 5 \times 10^5 \text{ A/m}) \approx \frac{2 \times 5 \times 10^{-27} \times 4\pi \times 10^{-7} \times 5 \times 10^5}{6.6 \times 10^{-34}} \approx 10^7 \text{ Hz},$$

entonces algunos de los núcleos de Li con sus espines paralelos al campo quedarán con sus espines antiparalelos al campo, con una *absorción* de energía, y algunos de los núcleos de Li con sus espines antiparalelos al campo quedarán en posición paralela, con *emisión* de energía. Pero como estos dos procesos suceden con igual probabilidad, y como hay algunos núcleos más con sus espines paralelos que antiparalelos, existe una *absorción neta* de energía que se manifiesta como descenso de la amplitud a la salida del oscilador y, por tanto, una disminución en la salida del receptor de AM. Este descenso de salida corresponde a una temperatura positiva para el subsistema nuclear a 300 K.

El siguiente paso, $a \rightarrow b$ en la Figura 19.7, fue sacar el cristal del campo magnético de $5 \times 10^5 \text{ A/m}$ y pasarlo a una bobina en un campo de alrededor de $8 \times 10^3 \text{ A/m}$, reversible (lentamente) y adiabáticamente, durante lo cual la polarización (paralela al campo) permaneció constante y la temperatura descendió probablemente a unos 5 K, aunque no se intentó medir esta temperatura de espín nuclear. En un campo de $8 \times 10^3 \text{ A/m}$, «un trompo magnético» nuclear de litio experimenta una precesión con un período de $1 \mu\text{s}$. Descargando un condensador a través de la bobina que contiene el cristal de LiF, el campo magnético se invirtió hasta un valor de unos $-8 \times 10^3 \text{ A/m}$ en un

tiempo de $0,2 \mu\text{s}$ durante el cual los imanes nucleares no pudieron seguir al campo. (Tal inversión del campo es *altamente irreversible*.) En este proceso, $b \rightarrow c$ en la Figura 19.7, la ligera polarización paralela al campo en b (debido a existir más imanes nucleares en los estados bajos que en los superiores) pasa a ser una polarización *opuesta* al campo (más núcleos en estados superiores que inferiores), con una temperatura de unos -10 K . El proceso siguiente, $c \rightarrow d$, representa el aumento adiabático del campo magnético efectuado volviendo a poner el cristal en el campo invertido de $5 \times 10^5 \text{ A/m}$, durante lo cual la temperatura desciende desde -10 hasta -400 K . La

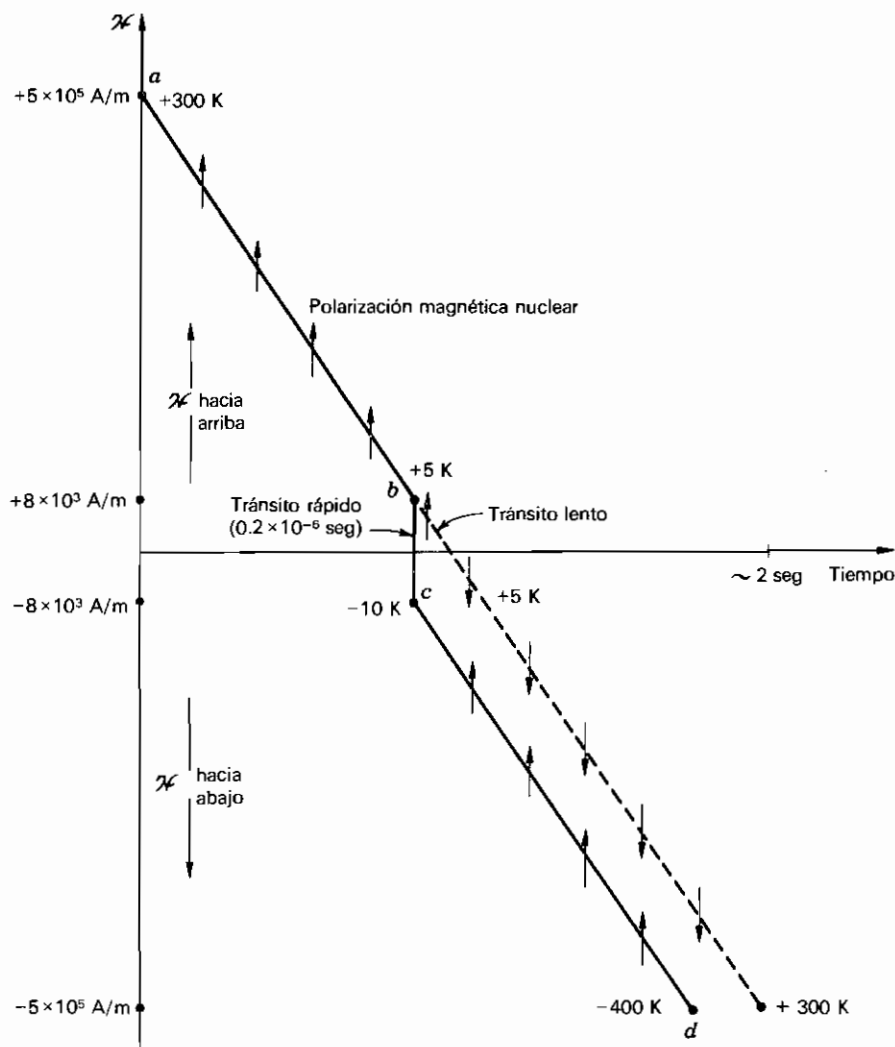


Figura 19.8. Relación entre la polarización magnética nuclear y el campo magnético para tránsito lento, comparada con la correspondiente a tránsito rápido.

última fase, $d \rightarrow e \rightarrow a$, fue el inevitable enfriamiento debido a la interacción con la red, en el cual la temperatura descendió desde -400 K hasta $-\infty$ (que es lo mismo que $+\infty$) y después volvió a $+300$ K.

El éxito del experimento dependía de realizar la inversión del campo en un tiempo menor que el período de precesión de Larmor y en devolver el cristal a su sitio en un tiempo menor que el tiempo de relajación para el equilibrio entre el subsistema nuclear y la red. En la Figura 19.8 se presenta un gráfico simbólico de un campo frente al tiempo, con una comparación entre el resultado del *paso rápido* (temperaturas negativas) y el resultado del *paso lento*. Las pequeñas flechas indican la polarización magnética del subsistema nuclear del Li.

En el período de 2 minutos en el que el subsistema nuclear estuvo a temperaturas negativas, el receptor AM del aparato de rmn presentó un aumento de la señal a $\nu\mathcal{H}$, indicando una emisión neta de energía de los núcleos de Li y probando, por tanto, la existencia de temperaturas negativas.

La Figura 19.9 muestra los cambios en la separación y población de los niveles de energía durante el experimento de Pound, Purcell y Ramsey, que en opinión de los autores se sitúa entre los experimentos más significativos de los tiempos modernos.

19.5. TERMODINAMICA A TEMPERATURAS NEGATIVAS

La termodinámica clásica toma unos giros peculiares a temperaturas negativas, aunque en su mayor parte es la misma que a temperaturas positivas. Tomemos, por ejemplo, el principio de la entropía, que afirma que

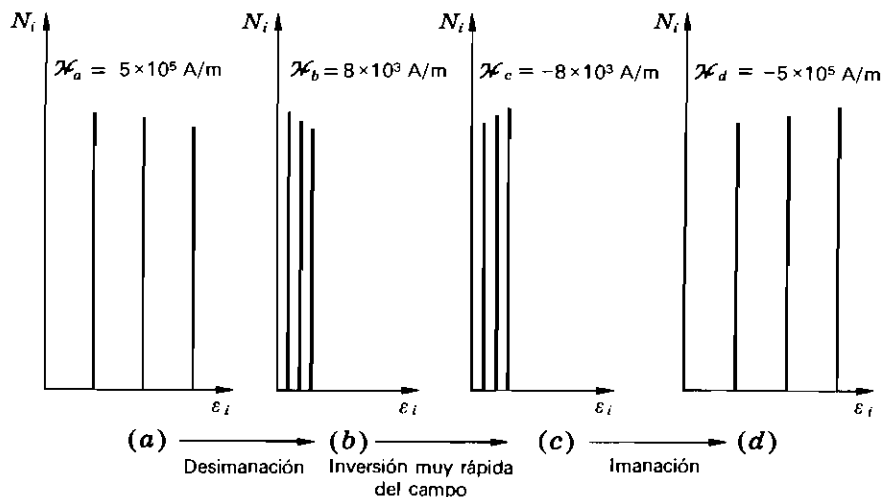


Figura 19.9. Etapas en la experiencia de Pound, Purcell y Ramsey.

la suma de todos los cambios de entropía que acompañan un proceso natural irreversible es positiva. Supongamos que Q unidades de calor salen de un depósito caliente a la temperatura de, por ejemplo, -50 K y entran en un depósito más frío, digamos a -100 K, como se muestra en la Figura 19.10a. (Recuérdese que la temperatura negativa más caliente es -0 y la más fría es $-\infty$). Ya que el calor sale del depósito más caliente, el cambio de entropía es $-Q/-50$; mientras que el cambio de entropía en la fuente más fría es $+Q/-100$. El cambio total de entropía es

$$\frac{-Q}{-50} + \frac{Q}{-100} = \frac{Q}{100},$$

que es positivo, lo mismo que para temperaturas positivas.

En la Figura 19.10b se trata de simular cómo se comporta un motor térmico, pero a temperaturas negativas. Como por definición de la escala Kelvin,

$$\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C} = \frac{-50}{-100} = \frac{1}{2},$$

cuando Q_H unidades de calor salen de la fuente más caliente, debe entrar el *doblo* de calor en la más fría. Por tanto, en lugar de trabajo W hecho *por* el

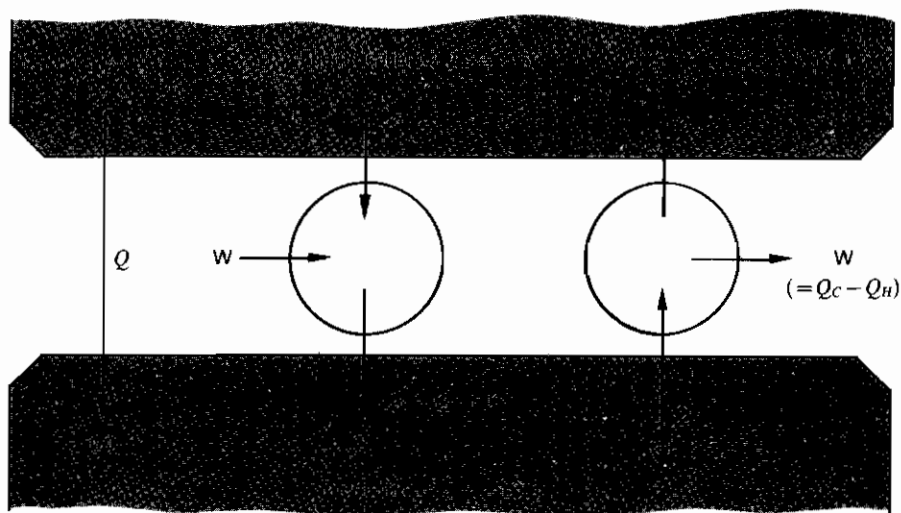


Figura 19.10. (a) Flujo espontáneo de calor en la dirección de la temperatura decreciente. (b) Dispositivo costoso para hacer algo que no exige dispositivo alguno. (c) Motor térmico que podría utilizarse para convertir completamente en trabajo el calor $Q_C - Q_H$ procedente de la fuente fría.

motor, debería hablarse de trabajo *sobre* el motor, para no violar el principio de conservación de la energía. Pero el dispositivo dibujado en la Figura 19.10b es un artefacto costoso para hacer una tarea que no requiere ningún mecanismo. Si todo lo que se requiere es introducir calor en una fuente fría, es suficiente simplemente dejar que Q_H pase *naturalmente* desde la fuente caliente a la fría.

Para obtener W unidades de trabajo *producido* por un motor térmico que funcione entre fuentes a temperaturas negativas, se debería hacer uso del dispositivo indicado en la Figura 19.10c, en el que se toman Q_C unidades de calor de la fuente fría (como si fuera un frigorífico). Entonces una cantidad *menor* Q_H debería ir a la fuente más caliente, y el resto quedaría disponible como trabajo. Pero cabría prescindir de la fuente caliente, pues Q_H unidades de calor fluirían de nuevo naturalmente a la fuente más fría. El resultado neto sería que $Q_C - Q_H$ unidades de calor serían extraídas de la fuente *más fría* y convertidas completamente en trabajo en contradicción con el enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio. Este es el único principio de la física clásica que resulta vulnerado por sistemas a temperaturas negativas; si bien se trata de uno de los más interesantes e importantes.

Hasta ahora, el único uso real de sistemas a temperaturas negativas se ha realizado en el campo, en rápida expansión, de los máser y láser. Quizá, en el futuro, se realicen experimentos con motores térmicos y frigoríficos a temperaturas negativas. Entonces resultará verdaderamente divertido ser ingeniero.

19.6. TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

Hemos visto cómo se emplea el efecto Joule-Kelvin para producir helio líquido a una temperatura inferior a 5 K. La rápida evaporación adiabática del helio líquido produce una posterior disminución de la temperatura hasta 1 K con ^4He y próxima a 0.3 K con ^3He . Después se usa el efecto magnetocalórico para bajar la temperatura de un compuesto paramagnético (subsistema de iones magnéticos más red) hasta alrededor de 0.001 K. En principio, es posible conseguir temperaturas inferiores de la materia mediante repetidas aplicaciones del efecto magnetocalórico. Así, después del aumento isotérmico inicial del campo magnético, la primera disminución adiabática del campo magnético se podría usar para proporcionar una gran cantidad de material a temperatura T_{f1} que sirviera de fuente de calor para el siguiente aumento isotérmico del campo magnético de una cantidad menor de material. Una segunda disminución adiabática del campo magnético podría producir una temperatura más baja T_{f2} , y así sucesivamente. La pregunta que se plantea naturalmente en este punto es saber si el efecto magnetocalórico se puede usar para enfriar una sustancia hasta el cero absoluto.

La experiencia indica que la característica fundamental de todos los procesos de enfriamiento es que cuanto más baja es la temperatura obtenida, tanto más difícil resulta seguir enfriando. Por ejemplo, cuanto más frío está

un líquido, menor es su presión de vapor y más difícil resulta producir un enfriamiento posterior por bombeo del vapor. Lo mismo sucede con el efecto magnético: si una desimanación produce una temperatura T_{f1} , que es, por ejemplo, una décima parte de la original T_i , una segunda desimanación partiendo del mismo campo inicial producirá una temperatura T_{f2} , que es también aproximadamente una décima parte de T_{f1} . En estas circunstancias se requeriría un número infinito de reducciones adiabáticas del campo para alcanzar el cero absoluto. Generalizando los resultados experimentales podemos decir lo siguiente:

No se puede llegar al cero absoluto mediante una serie finita de procesos.

Este enunciado se conoce como el *principio de la inaccesibilidad del cero absoluto* o el *enunciado de la inaccesibilidad del tercer principio de la termodinámica*. Igual que en el caso del segundo principio de la termodinámica, el tercero tiene varios enunciados alternativos o equivalentes. Otro enunciado del tercer principio es el resultado de experimentos que conducen al cálculo del comportamiento, cuando T tiende a cero, del cambio de entropía ΔS_T de un sistema condensado, durante un proceso *isotérmico reversible*. Por ejemplo, el cambio de entropía de un sólido durante una compresión isotérmica reversible se puede medir a diferentes T o calcularse a partir de la segunda ecuación $T dS$, conduciendo a

$$\Delta S_T = S(T, P_1) - S(T, 0) = - \int_0^{P_1} \left| \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dP.$$

Como β disminuye al disminuir T , en este ejemplo ΔS_T disminuye cuanto T decrece. El cambio de entropía de una sal paramagnética durante una imanación isotérmica reversible también disminuye cuando T decrece, pues

$$\Delta S_T = S(T, \mathcal{H}_1) - S(T, 0) = \mu_0 \int_0^{\mathcal{H}_1} \left| \frac{\partial M}{\partial T} \right|_{\mathcal{H}} d\mathcal{H},$$

y $\mu_0(\partial M/\partial T)_{\mathcal{H}}$ disminuye con T . Existe una sólida evidencia experimental para sostener el punto de vista de que cuando T disminuye lo hace también ΔS_T , siempre que el sistema sea un sólido o un líquido; es decir, un sistema condensado. Por tanto, se acepta el siguiente principio:

El cambio de entropía asociado a cualquier proceso isotérmico reversible de un sistema condensado se aproxima a cero cuando la temperatura tiende a cero.

Este teorema se denomina *enunciado de Nernst-Simon del tercer principio de la termodinámica*. Tanto este enunciado como el de la inaccesibilidad han tenido una larga y complicada elaboración desde el trabajo original de Nernst en 1907. Se necesitaron 30 años de investigación teórica y experimental, durante los cuales hubo períodos de gran confusión, antes de que se resolvieran todas las diferencias de opinión y se llegara a un acuerdo sobre el enunciado. Nernst enunció inicialmente, como tercer principio, que la derivada respecto a la temperatura del cambio de la función de Helmholtz durante un proceso isotérmico tiende a cero con la temperatura. No lo re-

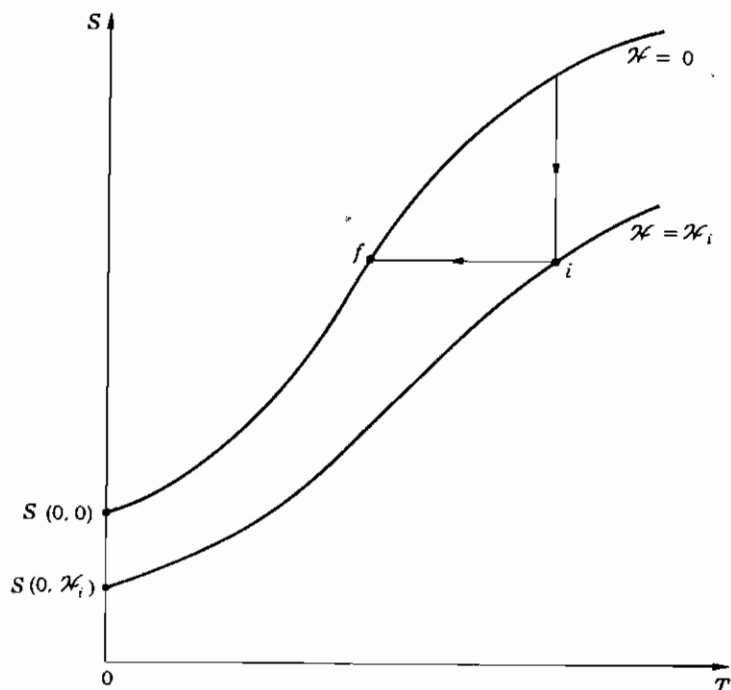


Figura 19.11. Diagrama para deducir la Ecuación (19-4).

lacionó con la entropía y además era de la opinión de que este enunciado y el de la inaccesibilidad podrían deducirse del segundo principio, con la hipótesis adicional de que las capacidades caloríficas de todos los materiales se aproximan a cero cuando la temperatura tiende a cero. Nernst sostuvo también que ambos enunciados eran ciertos para toda clase de procesos, tanto reversibles como irreversibles. Fueron principalmente los experimentos y argumentos de Simon, durante el período de 1927 a 1937, los que precisaron el dominio de validez del tercer principio.

Para demostrar que el enunciado de Nernst-Simon y el de la inaccesibilidad son equivalentes, es necesario deducir una ecuación para el valor límite del cambio de entropía que acompaña a un proceso isotérmico reversible. Volvamos al caso de una sal paramagnética y consideremos cualquier incremento isentrópico del campo magnético, $i \rightarrow f$ de la Figura 19.11. El cambio de entropía entre el punto ($T=0$, $\mathcal{H}=\mathcal{H}_i$) y el estado i es

$$S_i - S(0, \mathcal{H}_i) = \int_0^{T_i} \frac{C_{\mathcal{H}=\mathcal{H}_i}}{T} dT,$$

siendo $C_{\mathcal{H}}$ la capacidad calorífica a campo constante, una magnitud positiva para todos los valores de \mathcal{H} . El cambio de entropía entre el punto ($T=0$, $\mathcal{H}=0$) y f es

$$S_f - S(0, 0) = \int_0^{T_f} \frac{C_{\mathcal{H}=0}}{T} dT.$$

Dado que $S_i = S_f$ y $S(0, \mathcal{H}_i) - S(0, 0) = \lim [S(T, \mathcal{H}_i) - S(T, 0)]$, tenemos

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, \mathcal{H}_i) - S(T, 0)] = \int_0^{T_f} \frac{C_{\mathcal{H}=0}}{T} dT - \int_0^{T_i} \frac{C_{\mathcal{H}=\mathcal{H}_i}}{T} dT. \quad (19-4)$$

Para demostrar la equivalencia de los enunciados de inaccesibilidad y de Nernst-Simon del tercer principio, procederemos de la misma manera que en el caso de los enunciados de Kelvin-Planck y Clausius del segundo principio.

Sean U = veracidad del enunciado de inaccesibilidad;
 $-U$ = falsedad del enunciado de inaccesibilidad;
 N = veracidad del enunciado de Nernst-Simon;
 $-N$ = falsedad del enunciado de Nernst-Simon.

Como antes, $U \equiv N$

si $-U \supset -N$ y $-N \supset -U$.

1. Para demostrar que $-U \supset -N$, supongamos que sea posible hallar un valor de T_i que haga $T_f = 0$, vulnerando así el enunciado de inaccesibilidad. Entonces, según la Ecuación (19-4), el miembro de la izquierda sería negativo, vulnerando así el enunciado de Nernst.
2. Para demostrar que $-N \supset -U$, supongamos que el miembro de la izquierda de la Ecuación (19-4) tenga un valor negativo, vulnerando así el enunciado de Nernst-Simon. Entonces sería posible hallar un valor de T_i en la Ecuación (19-4) que haría la segunda integral igual a este número negativo. Como resultado de ello la primera integral debería anularse y T_f sería cero, vulnerando así el enunciado de inaccesibilidad.

El hecho de que $-N \supset -U$ se puede también ver fácilmente de la Figura 19.12a. Si el punto $(0, \mathcal{H}_i)$ está situado por debajo del punto $(0, 0)$, entonces puede usarse la reducción adiabática del campo magnético $6 \rightarrow 7$ para enfriar el sistema hasta el cero absoluto.

Para completar la demostración de la equivalencia de los enunciados de inaccesibilidad y de Nernst-Simon del tercer principio, se debe considerar un tipo de sistema que experimente una disminución de entropía durante una reducción isotérmica del campo magnético y una disminución de temperatura durante un incremento adiabático del campo magnético, tal como un *superconductor en el estado intermedio*. Dado que la demostración procede exactamente de la misma manera que antes, no ganáramos nada repitiendo los detalles.

En la demostración de equivalencia de U y N se recurrió a una sustancia paramagnética solamente por comodidad y para concretar. Por medio de un sencillo cambio de símbolos, se puede aplicar la misma prueba a cualquier sistema, ya que todos los sistemas son capaces de experimentar una

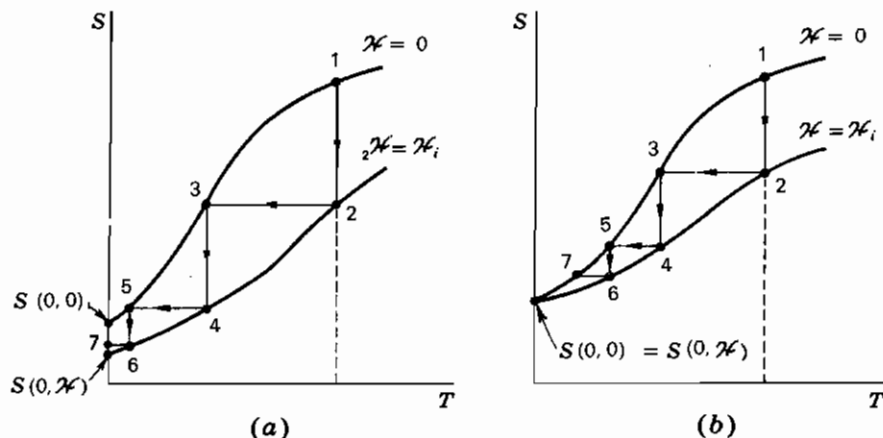


Figura 19.12. (a) Si el enunciado de Nernst-Simon del tercer principio no fuera cierto, los procesos 5→6 y 6→7 podrían utilizarse para alcanzar el cero absoluto. (b) Diagrama para demostrar la equivalencia de los tres enunciados del tercer principio.

disminución isotérmica y reversible de entropía seguida de una disminución adiabática y reversible de la temperatura. Además, el enunciado de Nernst-Simon se aplica también a materiales en equilibrio metastable de solidificación, con tal que el proceso isotérmico en cuestión no perturbe tal equilibrio.

Refiriéndonos a la Figura 19.12b, vemos que en el proceso isotérmico 1→2 hay una disminución de entropía y que en el 3→4 hay otra disminución, y así sucesivamente. Si la entropía del sistema en el cero absoluto se denomina *entropía en el punto cero*, vemos que hay un tercer enunciado equivalente del tercer principio:

Mediante una serie finita de procesos, la entropía de un sistema no puede reducirse a su entropía en el punto cero.

La equivalencia de los tres enunciados del tercer principio se manifiesta claramente en la Figura 19.12b.

Hay muchos hechos físicos y químicos que corroboran el tercer principio. Por ejemplo, usando la ecuación de Clapeyron,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{(f)} - s^{(i)}}{v^{(f)} - v^{(i)}}$$

conjuntamente con un cambio de fase a baja temperatura, la expresión

$$\lim_{T \rightarrow 0} (s^{(f)} - s^{(i)}) = 0$$

implica que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dP}{dT} = 0,$$

Tabla 19.1. El viaje hacia el cero absoluto

Fecha	Investigador	País	Evolución	Temp., K
1860	Kirk	Escocia	<i>Primer paso hacia la refrigeración profunda:</i> consiguió temperaturas por debajo del punto de solidificación del mercurio.	234.0
1877	Caillctet	Francia	<i>Licucción del oxígeno por primera vez:</i> proceso de estrangulación desde un recipiente a presión, obtuvo sólo una fina niebla.	90.2
1884	Wróblewski y Olzewski	Polonia	<i>Primeras medidas de propiedades a bajas temperaturas:</i> se utilizaron pequeñas cantidades de N ₂ y O ₂ líquidos.	77.3
1898	Dewar	Inglaterra	<i>Licucción del hidrógeno por primera vez:</i> utilizó el efecto Joule-Kelvin y un cambiador de calor por contracorriente.	20.4
1908	Kamerlingh-Onnes	Holanda	<i>Licucción del helio por primera vez:</i> utilizó el mismo método de Dewar; poco después, disminuyendo la presión sobre el líquido, llegó a 1 K.	4.2
1927	Simon	Alemania e Inglaterra	<i>Perfeccionamiento del licuador de helio:</i> expansión adiabática desde un recipiente a presión con enfriamiento previo mediante H ₂ líquido.	4.2
1933	Giauque y MacDougall	Estados Unidos	<i>Primera reducción adiabática de campo:</i> principio propuesto primero por Giauque y Debye en 1926.	0.25
1934	Kapitza	Inglaterra y URSS	<i>Perfeccionamiento del licuador de helio utilizando un motor de expansión:</i> hizo posible la licucción de helio sin enfriamiento previo con H ₂ líquido.	4.2
1946	Collins	Estados Unidos	<i>Desarrollo comercial del licuador de helio:</i> utilizando motores de expansión y cambiadores de calor por contracorriente.	2.0
1956	Simon y Kurti	Inglaterra	<i>Primeros experimentos nucleares:</i> utilizando reducción adiabática del campo de la parte nuclear de una sal paramagnética.	10 ⁻⁵
1979	Ehnholm y otros	Finlandia	<i>Temperatura más baja alcanzada hasta ahora:</i> frigorífico nuclear en cascada.	5 × 10 ⁻⁸

dado que $v^{(f)} - v^{(i)}$ no es cero para un cambio de fase de primer orden. Esto viene corroborado por la curva de fusión del helio sólido indicada en las Figuras 13.24 y 13.26. De hecho, dP/dT para el helio sólido ^4He tiende muy rápidamente a cero, como muestran los resultados experimentales de Simon y Swenson, según los cuales,

$$\frac{dP}{dT} = 0.425 T^7.$$

Existen otras muchas aplicaciones del tercer principio en los campos de la físico-química y de la mecánica estadística. Para ampliar este estudio se recomiendan las comunicaciones de Simon y Guggenheim.

El hecho de que no se pueda alcanzar el cero absoluto no es causa de desaliento. Una temperatura de 5×10^{-8} K representa una fracción de la temperatura ambiente (300 K) igual a

$$\frac{5 \times 10^{-8}}{3 \times 10^2} \approx 10^{-10}.$$

La criogenia, por tanto, nos ha permitido llegar hasta una diezmil-millonésima parte de la temperatura ambiente. La temperatura de la superficie de sol, 6000 K, es sólo 20 veces la temperatura ambiente, y la temperatura del interior de la estrella más caliente, unos 3×10^9 K, es 10 millones de veces la temperatura ambiente. La criogenia lleva todavía una ventaja del orden de un factor 1000.

En la Tabla 19.1 se da una relación cronológica de los avances en la obtención de bajas temperaturas.

PROBLEMAS

19.1. Dibujar el ciclo de un motor de Carnot en un diagrama $\mathcal{H}M$:

(a) A temperaturas positivas.

(b) A temperaturas negativas.

(c) ¿Por qué es imposible hacer funcionar un motor de Carnot entre una fuente a temperatura negativa y otra a temperatura positiva?

19.2. Supongamos que la imanación de un sólido paramagnético viene dada por

$$M = M_{\text{sat}} f(a),$$

donde $a = g\mu\mu_0 \mathcal{H}/kT$ y $f(a) = 0$ cuando $a = 0$, y $f(a) \rightarrow 1$ cuando $a \rightarrow \infty$. El cambio de entropía durante un aumento isotérmico reversible del campo desde 0 hasta \mathcal{H}_i viene dado por

$$\begin{aligned} \Delta S_T &= \mu_0 \int_0^{\mathcal{H}_i} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H} \\ &= \mu_0 \int_0^{\mathcal{H}_i} M_{\text{sat}} f'(a) \left(\frac{-g\mu\mu_0 \mathcal{H}}{kT^2} \right) \frac{kT}{g\mu\mu_0} da \\ &= - \frac{M_{\text{sat}} k}{g\mu} \int_0^{a_i} a f'(a) da. \end{aligned}$$

Determinese si el enunciado de Nernst-Simon del tercer principio es cierto en los casos siguientes:

- (a) Ecuación de Curie: $f(a) = a$.
- (b) Ecuación de Langevin: $f(a) = \coth a - \frac{1}{a}$.
- (c) Ecuación de Brillouin, con $J = \frac{1}{2}$: $f(a) = \tanh \frac{a}{2}$.
- (d) Ecuación de Brillouin, con cualquier J : $f(a) = B_J(a)$.

19.3. Usando el enunciado de Nernst-Simon para el tercer principio, demostrar que:

- (a) Para una pila reversible o un par termoeléctrico,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\mathcal{E}}{dT} \right) = 0.$$

- (b) Para una lámina superficial de ^4He líquido o ^3He líquido,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\mathcal{S}}{dT} \right) = 0.$$

19.4. (a) A $T=0$, $(\partial S/\partial V)_{T=0}=0$, y también

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_{T=0} = 0.$$

partiendo de esto, demostrar que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(1/\kappa)}{\partial T} \right]_V = 0,$$

siendo κ la compresibilidad isotérmica.

- (b) En el caso de un sólido cuya ecuación de estado es

$$Pv + G(v) = \Gamma u,$$

donde $G(v)$ es función sólo del volumen y Γ es una constante, demostrar que c_V tiende a cero al hacerlo T .

CONSTANTES FISICAS

Constante	Símbolo	Valor redondeado
Carga del electrón	e	1.602×10^{-19} C
Masa del electrón en reposo	m	9.109×10^{-31} kg
Velocidad de la luz en el vacío	c	2.998×10^8 m/s
Permeabilidad en el vacío	μ_0	1.257×10^{-6} H/m
Permisividad en el vacío	ϵ_0	8.854×10^{-12} F/m
Constante de Planck	h	6.626×10^{-34} J·s
Constante de Boltzmann	k	1.381×10^{-23} J/K
Número de Avogadro	N_A	6.022×10^{23} mol ⁻¹
Constante de Faraday	N_F	9.648×10^4 C/mol
Magnetón de Bohr	μ_B	9.274×10^{-24} J/T
Magnetón nuclear	μ_N	5.051×10^{-27} J/T
Masa del protón en reposo	m_p	1.673×10^{-27} kg
Constante universal de los gases	$R = N_A k$	8.314 J/mol K
Constante de Stefan-Boltzmann	σ	5.670×10^{-8} W/m ² K ⁴
Un electronvoltio	1 eV	1.602×10^{-19} J
Una unidad de masa atómica	1 u	1.660×10^{-27} kg
Una atmósfera	1 atm	1.013×10^5 Pa
Un milímetro de mercurio	1 mm Hg	133.3 Pa

METODO DE LOS MULTIPLICADORES DE LAGRANGE

Consideremos, para simplificar, una función f de sólo cuatro variables, y_1 , y_2 , y_3 y y_4 que debe tener un valor extremo, sometida a las ecuaciones de restricción

$$\psi_1(y_1, y_2, y_3, y_4) = 0,$$

$$\psi_2(y_1, y_2, y_3, y_4) = 0.$$

Dado que tenemos dos ecuaciones de restricción, solamente dos de las cuatro y son independientes. Diferenciando la función f e igualando a cero, obtenemos

$$\frac{\partial f}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial f}{\partial y_2} dy_2 + \frac{\partial f}{\partial y_3} dy_3 + \frac{\partial f}{\partial y_4} dy_4 = 0.$$

Diferenciando las ecuaciones de restricción, obtenemos

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial \psi_1}{\partial y_2} dy_2 + \frac{\partial \psi_1}{\partial y_3} dy_3 + \frac{\partial \psi_1}{\partial y_4} dy_4 = 0,$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial \psi_2}{\partial y_2} dy_2 + \frac{\partial \psi_2}{\partial y_3} dy_3 + \frac{\partial \psi_2}{\partial y_4} dy_4 = 0.$$

Multiplicando la primera de las ecuaciones anteriores por λ_1 y la segunda por λ_2 , tenemos las tres ecuaciones

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial f}{\partial y_2} dy_2 + \frac{\partial f}{\partial y_3} dy_3 + \frac{\partial f}{\partial y_4} dy_4 &= 0, \\ \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_1} dy_1 + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_2} dy_2 + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_3} dy_3 + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_4} dy_4 &= 0, \\ \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_1} dy_1 + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_2} dy_2 + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_3} dy_3 + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_4} dy_4 &= 0,\end{aligned}$$

donde λ_1 y λ_2 son funciones arbitrarias desconocidas de y_1, y_2, y_3 y y_4 , llamadas *multiplicadores de Lagrange*. Sumando las tres ecuaciones tenemos

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial y_1} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_1} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_1}\right) dy_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial y_2} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_2} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_2}\right) dy_2 + \\ + \left(\frac{\partial f}{\partial y_3} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_3} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_3}\right) dy_3 + \left(\frac{\partial f}{\partial y_4} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_4} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_4}\right) dy_4 = 0.\end{aligned}$$

Ahora bien, los valores que hay que atribuir a los multiplicadores λ_1 y λ_2 se pueden elegir libremente. Elijamos λ_1 y λ_2 de manera que los dos primeros paréntesis se anulen. Esto proporciona dos ecuaciones,

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial y_1} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_1} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_1} &= 0, \\ \frac{\partial f}{\partial y_2} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_2} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_2} &= 0,\end{aligned}$$

que sirven para determinar los valores de λ_1 y λ_2 . Nos queda ahora la ecuación

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y_3} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_3} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_3}\right) dy_3 + \left(\frac{\partial f}{\partial y_4} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_4} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_4}\right) dy_4 = 0.$$

Dado que dos de las cuatro y son independientes, tomemos y_3 e y_4 como variables independientes. Entonces se encuentra que

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial y_3} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_3} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_3} &= 0, \\ \frac{\partial f}{\partial y_4} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_4} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_4} &= 0.\end{aligned}$$

Estas dos ecuaciones más las dos de restricción constituyen cuatro ecuaciones que determinan los valores extremos de y_1 , y_2 , y_3 y y_4 .

Es obvio que se puede aplicar este método a una función de cualquier número de coordenadas sometidas a cualquier número de ecuaciones de restricción. El método de los multiplicadores de Lagrange se puede resumir como sigue:

1. Escribir las diferenciales de la función e igualar a cero.
2. Diferenciar cada ecuación de restricción y multiplicar por tantos multiplicadores de Lagrange diferentes como ecuaciones de restricción haya.
3. Sumar todas las ecuaciones, sacando factor común todas las sumas de manera que cada diferencial aparezca una sola vez.
4. Igualar a cero el coeficiente de cada diferencial.

CALCULO DE LA INTEGRAL $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (1)$$

Para obtener la Ecuación (1) hay que recordar que la integral indefinida $\int e^{-ax^2} dx$ no se puede calcular en términos de funciones elementales. Un adecuado cambio de variables permitirá calcular la integral definida. La Ecuación (1) se podría escribir igualmente

$$I = \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy \quad (2)$$

de manera que el producto de las Ecuaciones (1) y (2) es

$$I^2 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy,$$

$$I^2 = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy. \quad (3)$$

Ahora pasemos las variables de integración a coordenadas polares r y θ . Entonces $x^2 + y^2 = r^2$ y $dx dy = r dr d\theta$. El área que se integra es el primer cuadrante, de manera que la Ecuación (3) se convierte en

$$\begin{aligned}
 I^2 &= \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} e^{-ar^2} r dr d\theta \\
 &= \frac{\pi}{2} \int_0^\infty e^{-ar^2} r dr \\
 &= \frac{\pi}{2} \int_0^\infty \left(-\frac{1}{2a} \right) d(e^{-ar^2}) \\
 &= -\frac{\pi}{4a} e^{-ar^2} \Big|_0^\infty \\
 &= \frac{\pi}{4a}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

La Ecuación (4) es el cuadrado de la integral definida, que es

$$I = \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

FUNCIONES ZETA DE RIEMANN

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^2} = \frac{\pi^2}{12}, \quad (1)$$

$$\zeta(2) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}, \quad (2)$$

$$\zeta(4) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}. \quad (3)$$

Para obtener las Ecuaciones (1) y (2), desarrollamos las funciones

$$f(x) = x^2 \quad (-\pi \leq x \leq \pi)$$

en serie de Fourier:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos nx,$$

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} x^2 dx = \frac{\pi^2}{3},$$

$$a_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} x^2 \cos nx dx = (-1)^n \frac{4}{n^2}.$$

De donde,

$$x^2 = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos nx.$$

Haciendo $x=0$ se obtiene la Ecuación (1) y haciendo $x=\pi$ la Ecuación (2).
Para obtener la Ecuación (3), desarrollamos

$$f(x) = x^4 \quad (-\pi \leq x \leq \pi)$$

en serie de Fourier:

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} x^4 dx = \frac{\pi^4}{5},$$

$$a_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} x^4 \cos nx dx = -(-1)^n \frac{8\pi^2}{n^2} - (-1)^n \frac{48}{n^4}.$$

De donde, $x^4 = \frac{\pi^4}{5} + 8\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos nx - 48 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^4} \cos nx.$

Haciendo $x=\pi$ se obtiene

$$\pi^4 = \frac{\pi^4}{5} + 8\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} - 48 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}.$$

Sustituyendo la Ecuación (2) y resolviendo para $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}$ se obtiene la Ecuación (3).

BIBLIOGRAFIA

TEMPERATURA

Plumb, H. H.: *Temperature—Its Measurement and Control in Sciences and Industry*. Instrument Society of America, Washington, D.C., 1973.

FISICA TERMICA

(Termodinámica y mecánica estadística)

Girifalco, L. A.: *Statistical Physics of Materials*. John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1973.
Kelly, D. C.: *Thermodynamics and Statistical Physics*. Academic Press, Inc., Nueva York, 1973.
Kittel, C., y H. Kroemer: *Thermal Physics*. W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980.
Landsberg, P. T.: *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. Oxford University Press, Nueva York, 1978.

Mandl, F.: *Statistical Physics*. John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1971.

Sears, F. W., y G. L. Salinger: *Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Mechanics*. Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1975.

FISICA TERMICA

(Con aplicaciones a la ingeniería y a la química)

Guggenheim, E. A.: *Thermodynamics*. North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1967.
Haywood, R. W.: *Equilibrium Thermodynamics for Engineers and Scientists*. John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1980.
Kestin, J.: *A Course in Thermodynamics*. 2 vols., Blaisdell Publishing Company, Lexington, Mass., 1968.

- Reynolds, W. C., y H. C. Perkins: *Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1977.
- Rock, P. A.: *Chemical Thermodynamics*. Macmillan Publishing Co., Inc., Nueva York, 1969.
- Zemansky, M. W., M. M. Abbott, y H. C. Van Ness: *Basic Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1975.

FISICA ESTADISTICA

- Baierlein, R.: *Atoms and Information Theory*. W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1971.
- Rapp, D.: *Statistical Mechanics*. Holt, Rinehart and Winston, Nueva York, 1972.
- Reed, R. D., y R. R. Roy: *Statistical Physics for Students of Science and Engineering*. Intext Education Publishers, Scranton, Pa., 1971.

FISICA DE LAS BAJAS TEMPERATURAS

- Lounasmaa, O. V.: *Principles and Methods below 1 K*. Academic Press, Inc., Nueva York, 1974.
- White, G. K.: *Experimental Techniques in Low-Temperature Physics*. Oxford University Press, Inc., Nueva York, 1979.
- Wilks, J.: *Introduction to Liquid Helium*. Oxford University Press, Inc., Nueva York, 1970.

RESPUESTAS A PROBLEMAS SELECCIONADOS

Capítulo 1

1.1. (a) $P(V - nb); \quad \frac{P'V'}{1 - nB'/V'}; \quad P''V''.$

(b) $P(V - nb) = \frac{P'V'}{1 - nB'/V'}.$

1.2. (a) $\frac{C\mathcal{H}}{M}; \quad \Theta + \frac{C'\mathcal{H}'}{M'}; \quad \frac{PV}{nR}.$

(b) $\frac{M}{\mathcal{H}} = \frac{C}{\theta},$ ecuación de Curie.

$\frac{M'}{\mathcal{H}'} = \frac{C'}{\theta - \Theta},$ ecuación de Weiss.

$PV = nR\theta,$ ecuación del gas ideal.

1.3. 419.57 K.

1.4. (a) 4.00 K.

1.5. (a) 4.00 K.

Capítulo 2

2.4. (a) 5.076×10^7 Pa; (b) 48.8°C.

2.5. 4.235×10^7 Pa.

- 2.11. 50.6 N.
- 2.12. 21.3 Hz; 33.8 Hz.
- 2.13. 33.6 N.

Capítulo 3

- 3.3. -929 J.
- 3.6. 0.34 J.
- 3.7. (b) 0.198 J.
- 3.12. (a) 125.7 J.
(b) 0.8 J a 300 K; 236.9 J a 1 K.
(c) 126.5 J a 300 K; 362.6 J a 1 K.

Capítulo 4

- 4.7. 1.23 V.
- 4.13. $3.75 \times 10^{-8} a \ominus + 1.50 \times 10^{-4} b \ominus^2$.
- 4.23. 230 mW/m · K.
- 4.26. 0.0046 K.
- 4.27. 7.16 g.
- 4.28. $1.38 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.
- 4.29. 1360 K.
- 4.30. 5750 K.
- 4.31. (c) 2.32.
- 4.32. 13 min.

Capítulo 5

- 5.1. (b) 49.8 K.
- 5.2. 0.76 m.
- 5.3. 1.25 m.
- 5.4. 1.7 g.
- 5.5. Tres veces el valor inicial.
- 5.11. (b) 0.221 pies cúbicos; 1020 pies · lb.
- 5.12. (b) 500 pies.
- 5.13. (b) 571 K.
- 5.14. (a) 10.2 kJ; (b) 614 K; (c) 3530 K; (d) 107.5 kJ.
- 5.17. (c) -9.5 K/km.
- 5.18. (a) 1.18 s; (b) 0.69 m.
- 5.19. (a) 0.966 s; (b) 0.471 m.
- 5.20. 1.27.
- 5.23. 320 m/s.
- 5.24. 1.27.
- 5.25. 80 % He; 20 % Ne.
- 5.26. Diatómico.
- 5.27. 13.8057 K.

Capítulo 6

- 6.5. (a) 148.5 J; 148.5 J.
 (b) -148.5 J; 0.
 (c) 6.9 J; -6.9 J; 95.4 %.
- 6.11. (a) $\theta = \frac{a}{nR} V^2 + \frac{b}{nR} V$. \checkmark 32,9 m³
 (b) V (a $\theta = \theta_{\max}$) = 32.5 m³.
 (c) $\theta_0 = 308$ K; $\theta_{\max} = 720$ K; $\theta_1 = 77$ K.
 (d) $Q(V_0 \text{ a } V) = 4a\left(\frac{V^2}{2} - 32\right) + \frac{5}{2}b(V - 8)$.
 (e) $Q = \text{máx: } P = 13.7$ Pa; $V = 41.2$ m³.
 (f) Q desde V_0 a $V(Q = Q_{\max}) = 1270$ J (entrada).
 (g) Q desde $V(Q = Q_{\max})$ a $V_1 = -581$ J (salida).
- 6.12. (a) 288 J; (b) 636 J; (c) 689 J; (d) 0.50; (e) 0.90.

Capítulo 7

- 7.11. $\frac{R}{p}(c_p - c'_p) = 0$.

Capítulo 8

- 8.6. (a) 0; (b) 8.33 J/K; (c) 58 J/K; (d) 58 J/K.
 8.7. (a) 1310 J/K; -1120 J/K; 190 J/K.
 (b) 1310 J/K; -1210 J/K; 90 J/K.
 8.9. 0.0300 R.
 8.10. (a) 6.3 J/K; (b) 1.39 J/K; (c) 3.80 J/K.
 8.11. (a) 0; (b) 1.83×10^{-5} J/K.
 8.12. 277 J/K.
 8.13. -16.0 J/K.
 8.14. 1.5×10^5 Pa; 300 K; 0.0570 J/K.
 8.15. (a) $4V_0/9$; (b) $3T_0/2$; (c) $21T_0/4$; (d) $\frac{12}{5}nC_V T_0$;
 (e) $\frac{1}{2}nC_V T_0$; (f) 0; (g) $nC_p \ln \frac{21}{4} - nR \ln \frac{27}{8}$;
 (h) $nC_p \ln \frac{63}{8} - 2nR \ln \frac{27}{8}$.
 8.23. (a) 3740 J/mol; (b) 3740 J/mol;
 (d) -2296 J/mol; (e) -1444 J/mol; (f) 3.82 J/mol · K.
 8.26. 400 K aproximadamente.

Capítulo 9

- 9.6. (a) -87.5 J; (b) 50.6 J; (c) -36.9 J; (d) 0.684 K.
 9.7. (a) 1.11 kJ; (b) 3.96 kJ; (c) 5.07 kJ.
 9.8. -0.436 K; +0.099 K; +3.63 K.

Capítulo 10

- 10.3. 600.8 K.
 10.4. (c) 6.7 %.
 10.5. (b) 4.34×10^7 Pa/K; (c) -2.29°C , 3.1×10^7 Pa.
 10.6. (d) 0.77 %.
 10.7. (c) $8.26 \mu\text{s}$.
 10.8. 7.2.
 10.13. (a) 63.6 kJ/mol; (b) 69.5 kJ/mol; (c) 65.4 kJ/mol.
 10.14. (a) 132 kJ/mol; (b) 1.21.
 10.15. (a) 195 K; (b) $l_{SU} = 31.2$ kJ/mol; $l_{FU} = 5.80$ kJ/mol;
 $l_{VA} = 25.4$ kJ/mol.
 10.16. (a) $l_{SU}/R = 137$ K; $l_{FU}/R = 19.2$ K; $l_{VA}/R = 118$ K;
 (b) 4.69×10^3 Pa/K.

Capítulo 11

- 11.1. 2×10^{11} .
 11.11. Una lámpara de criptón-86 a 77 K.
 11.12. (a) 7730 K; (b) 7.73×10^6 K; (c) 7.73×10^9 K.
 11.13. 2.41×10^{15} átomos/s.
 11.14. $k' = A\langle w \rangle/4V$.
 11.15. 3.25 s.
 11.16. 2.47×10^{-2} Pa.

Capítulo 13

- 13.3. (a) 37 K; (b) $P = 34.9$ atm, $T = 20.6$ K.

Capítulo 14

- 14.2. 1250 J.

Capítulo 15

- 15.5. (a) 0.315 atm; (b) 0.613; (c) 61.2 kJ/mol.
 15.6. 94.6 kJ/mol.
 15.7. 39 %; 81 %.
 15.8. 100 %.
 15.10. 709 J/K.
 15.11. 0.00129 K^{-1} .

Capítulo 17

- 17.1. (a) 3.6 J; (b) 3.18 J; (c) 6.78 J; (d) -1.21 K.
 17.4. (b) -0.900 K/m, -0.336 K/m, $+1.40$ K/m, $+1.37$ K/m.

- 17.7. -214 kJ .
 17.8. -188 kJ .
 17.12. 0.25 mK , 1.00 mK , 25.0 mK , 100 mK .
 17.14. (a) -6.67 mV ; (b) -33.8 mV , -101 J , salida; (c) $+0.152 \text{ mV/K}$.
 17.23. (a) 6000 K ; (b) 0.984 J/m^3 ; 0.328 N/m^2 .
 17.24. (a) $1.6 \times 10^{-5} \text{ J}$; (b) $1.2 \times 10^{-5} \text{ J}$; (c) $4.0 \times 10^{-6} \text{ J}$;
 (d) 431 K .

Capítulo 18

- 18.13. (a) 18.5 J ; (b) -18.5 J ; (c) 0 ; (d) 1.53 K .
 18.14. 4.06 K .
 18.15. (a) -0.267 J ; (b) 0.3 K .
 18.16. (a) $7.17 \times 10^6 \text{ A/m}$; (b) $3.18 \times 10^5 \text{ A/m}$.
 18.17. (a) 1.03 K ; (b) 0.00315 K .
 18.19. (a) 2.00 K ; (b) 0.14 K .
 18.20. $0.363 \mu\text{W}$.

INDICE

- Abbe, E., 249
 Abbot, C. G., 105
 Abbott, Michael M., 572
 Acción de masas, ley de, 412
 Afinidad, 425
 Alambre, 51, 59, 456
 Alambre estirado, 40, 456
 Ambler, Ernest, 539
 Andrés, Klaus, 250
 Antiferromagnético, 533
 Arrott, Anthony S., 225
 Ashmead, J., 513
 Atkins, Kenneth R., 375
- Babb, Stanley E., Jr., 268
 Baierlein, Ralph, 572
 Batuecas, Tomás, 110, 130
 Beattie-Bridgman, ecuación de, 35, 139
 Blackman, Moses, 331, 333
 Blaise, Berndt, S., 543
 Boltzmann, constante de, 137, 305
 Boltzmann, ecuación de, 499
 Boltzmann, Ludwig, 100, 302
 Bomba de calor, 162
 Born, Max, 176
 Bose, condensación de, 531
 Bose-Einstein, estadística de, 322, 531
 aplicada a los fotones, 478
 Boyle, ley de, 10
 Bridgman, Percy W., 32, 239, 389, 467
 Brillouin, ecuación de, 50, 506, 561
 Brillouin, función de, 506
 Brillouin, León, 320, 506
 Buckingham, Michael J., 364, 374
 Burton, Eli F., 518
- Cailletet, Louis P., 559
 Calor, 74, 80
- definición calorimétrica de, 74
 definición termodinámica de, 79
 fuente de, 90
 de fusión, 265
 principio de los estados correspondientes para el, 276
 en el punto de ebullición normal, 275
 de reacción, 415, 460
 de sublimación, 278
 en el cero absoluto, 280, 286
 de vaporización, 269
 Calor latente, 228, 262
 Calor Peltier, 471
 Calor y trabajo, unidades de, 145
 Caloría, 87
 Calórico, 74
 Calorimetría, 74, 86
 Callen, Herbert B., 467
 Cambio de entropía debido a la difusión, 389
 Cambio de estado, 26
 Cambio de fase de segundo orden, 370
 Cambio lambda, 371
 Cambios de fase de orden superior, 370
 Capacidad calorífica específica, 84
 Capacidad calorífica, 83
 del agua, 87
 definición de, 84
 de un gas de electrones, 343
 de los gases, 117
 medición de la, 83
 de una mezcla de gases reaccionantes, 428
 de un subsistema paramagnético, 428
 teoría de Debye acerca de la, 331
 teoría de Einstein acerca de la, 330
- Capacidad calorífica molar, 84
 Carathéodory, Constantin, 176, 194
 Carnot, ciclo de, 175, 186, 188, 190-191, 200, 222
 Carnot, motor de, 213
 Carnot, Nicholas Léonard Sadi, 175, 193, 200
 Casimir, H. B. G., 522
 Cataland, George, 129, 130
 Catalizador, 391
 Célula para obtener el punto triple, 13
 Cerio-magnesio, nitrato de (NCM), 512, 528
 Cero absoluto, 19, 187, 555, 560
 Ciclo, 145
 Carnot, 175, 186, 188, 190-191, 201, 222
 Diesel, 155
 Joule, gas ideal, 165
 Otto, 152, 200
 Sargent, gas ideal, 165
 Stirling, 158
 Cinética química, 131
 Clark, A. L., 124
 Clausius, Rudolf J., 175, 193
 Clausius, teorema de, 193, 222
 Clapeyron, ecuación de, 265, 558
 Clapeyron, Emile, 194
 Clement, John R., 525
 Clément, Nicholas, 193
 Clusius, Klaus P. A., 247, 251
 Coeficiente de absorción, 96
 Coeficiente de convección, 94
 Coeficiente de dilatación cúbica, 36
 Coeficiente de dilatación térmica, 37, 248, 345
 Coeficiente de eficiencia, 161
 Coeficiente medio de dilatación cúbica, 36
 Coeficientes estequiométricos, 403
 Collins, licuador de helio de, 356
 Collins, Samuel C., 559

- Combustible, pila de, 460
 Combustión externa, motor de, 146
 Combustión interna, motor de, 146, 151
 Comparación de termómetros, 14
 Complejones, número de, 299
 Componentes, número de, 446
 Compresibilidad:
 adiabática, 128, 245, 252
 isotérmica, 37, 252, 364
 Condensador, 62
 Conductión del calor, 91, 131
 Conductividad térmica, 92
 Constante de Curie, 47, 509
 Constante de equilibrio, 412
 Constante universal de los gases, 35, 110
 Convección del calor, 94
 Cool, D., 361
 Coordenadas mecánicas, 5
 Coordenadas termodinámicas, 6
 Corak, William S., 344
 Criohidrato, 440
 Cuasi-estático, flujo de calor, 89
 Cuasi-estático, proceso, 52, 57
 Cuasi-estático, proceso
 adiabático, 118
 Cuerpo negro, 96
 Curie, ecuación de, 47, 50, 368, 509, 519
 Curie, punto de, 367
 Curie-Weiss, ecuación de, 367
 Curva de inversión, 350
 del helio, 353
 del hidrógeno, 352
 del nitrógeno, 350
 Curva isentálica:
 del helio, 353
 del hidrógeno, 352
 del nitrógeno, 350
 Curva de saturación del líquido, 30
 Curva de sublimación, 31
 Chase, Charles E., 375
 Dalton, ley de, 384
 Daniels, John M., 520
 Das, P., 529
 Davy, Sir Humphry, 80
 De Bruyn Ouboter R., 529
 De Hass, W. J., 516, 519, 522
 De Klerk, D., 520, 528
 Debye, capacidad calorífica de, 223, 332
 Debye, Peter J. W., 515
 Debye, temperatura
 característica de, 332
 Degeneración, 297
 Degradación de la energía, 217
 Densidad molecular, 133
 Densidad reducida, 361
 Descenso del punto de
 solidificación, 455
 Desmanación adiabática, 521
 Desorden, 217, 319
 Désormes, Charles B., 193
 Desplazamiento eléctrico, 45
 Desplazamiento del equilibrio, 427, 449
 Desplazamientos generalizados, 66
 Dewar, Sir James, 559
 Diagrama del indicador, 55
 Diámetro rectilíneo, 360
 Dieléctrico, 45, 62, 462
 Diesel, ciclo, 155
 Diesel, motor, 146
 Dieterici, ecuación de, 139, 290
 Diferencia de temperatura
 reducida, 361
 Diferencial exacta, 37
 condición de, 234
 Diferencial inexacta, 37
 Difusión, 131, 388
 Dilatación, coeficiente de:
 cúbica, 36
 lineal, 41, 248
 a saturación constante, 289
 térmica, 37, 248, 345
 Dilatación lineal, coeficiente de, 41, 248
 Dirección y entropía, 217
 Dugdale, John S., 379, 380
 Dulong y Petit, regla de, 256, 325, 331, 337
 Dulong, Pierre L., 256
 Ecuación de las capacidades
 caloríficas, 243
 Ecuación del gas ideal, 35
 Ecuación de Kirchhoff para la
 sublimación, 277, 280-281
 Ecuación(es):
 de condición, 405
 del equilibrio de fases, 435
 de estado, 28, 34
 de un gas, 107
 de la reacción en el equilibrio, 407
 Ecuaciones restrictivas, 445
 Edwards, D., 364
 Edwards, David O., 375
 Efecto elastocalórico, 489
 Efecto electrocalórico, 462, 491
 Efecto magnetocalórico, 516
 Efectos disipativos, 171
 Efusión, 131
 Efusión térmica, 492
 Egerton, A. C., 283
 Ehnholm, G. J., 543, 559
 Ehrenfest, ecuaciones de, 382
 Ehrenfest, Paul, 176
 Einstein, capacidad calorífica de, 331
 Einstein, temperatura
 característica de, 330
 Ekström, J. P., 543
 Electrólisis, ley de Faraday de
 la, 44
 Elevación del punto de
 ebullición, 454
 Emitancia radiante, 96
 Energía, degradación de la, 217
 Energía, ecuación de la:
 primera, 242
 segunda, 243
 Energía interna, 78, 235
 de un gas, 110
 de un subsistema de iones
 magnéticos, 510
 Energía libre de Gibbs, 232
 Energía libre de Helmholtz, 231
 Energía no utilizable, 214
 Energía potencial magnética, 502
 Energía en el punto cero, 19,
 341, 376, 378
 Energía de superficie, 457
 Enfriamiento nuclear, 541
 Entalpia, 227, 235
 magnética, 502
 Entorno, 3, 169
 Entropía, 192
 absoluta, 218
 y desorden, 217, 319
 y dirección, 217
 y estados de desequilibrio, 207
 de un gas ideal, 194
 e irreversibilidad, 203
 y probabilidad termodinámica,
 304
 y reversibilidad, 201
 Entropía parcial, 387
 Entropía en el punto cero, 558
 Equilibrio, 29
 desplazamiento del, 426, 449
 de fases, 435
 mecánico, 26, 52
 químico, 27, 52, 391
 reacción en el, 407
 térmico, 7, 12, 27, 52
 termodinámico, 26, 52
 Equilibrio de membrana, 385
 Equipartición de la energía, 312
 Equivalente mecánico del calor,
 87
 Estabilidad mecánica, 398
 Estabilidad térmica, 408
 Estado crítico, 357
 Estados correspondientes,
 principio de los, 256, 274,
 361
 Estados de no equilibrio, 27, 393
 y entropía, 207
 Estermann, Immanuel, 316
 Estrangulación, proceso de, 158,
 229, 261, 348
 Eutéctico, 438
 Expansión libre, 71, 75, 111
 Exponente crítico, 362
 Extensiva, magnitud, 47
 Factor de compresibilidad, 110
 Factor integrante, 83, 182, 185

- Fairbank, William M., 374
 Faraday, constante de, 459
 Fase, 29, 348, 393, 398
 Fase gas, 30
 Fase líquida, 29
 Fermi-Dirac, estadística de, 322, 342
 Fermi, energía de, 341
 Fermi, nivel de, 477
 Fermi, temperatura de, 341
 Ferroelectricidad, 463
 Ferromagnéticos, 368
 Feynman, Richard, P., 321
 Fine, Paul C., 467
 Flammersfeld, Arnold, 123
 Flujo laminar, 131
 Flujo y producción de entropía, 219
 Forma diferencial lineal, 181
 Forma diferencial plañiana, 82, 181
 Fourier, efecto, 465
 Fowler, Ralph H., 8, 218
 Fracción molar, 384
 Frandsen, Mikkel, 112
 Frankel, Richard B., 520, 529
 Franck, James P., 380
 Friedman, Abraham S., 108
 Frigorífico, 157
 $^3\text{He}/^4\text{He}$, de dilución, 529
 Frigorífico de dilución, 529
 Fuerzas generalizadas, 66, 220
 Función de Gibbs magnética, 504
 Función de partición, 232, 302, 306
 magnética, 505
 Función termodinámica, 12
 Fusión, 265
 Fusión, curva de, 31
- Garfunkel, Myron P., 344
 Gas, 34
 Gas de agua, reacción del, 413
 Gas de fotones, 475
 Gas ideal, 114
 entropía de un, 194
 función de partición de un, 308
 temperatura del, 19, 187
 Gasolina, motor de, 146
 Geballe, Theodore H., 526
 Gianque, William F., 515, 516, 519, 528, 559
 Gibbs, ecuación de, 453
 Gibbs, función de, 218, 232, 236
 magnética, 504
 Gibbs, Josiah Willard, 396, 437
 Gibbs-Helmholtz, ecuación de, 258
 Gibbs, paradoja de, 389
 Gibbs, teorema de, 387
 Girifalco, Louis A., 571
 Gladun, C., 260
 Glatzel, G., 268
 Goldmann, J., 247, 251
- Gorter, Cornelius J., 374, 538
 Grado:
 de disociación, 404
 de ionización, 404
 de reacción, 394, 403
 Grados de libertad, 437
 Graham, George M., 248, 251
 Grayson-Smith, Hugh, 518
 Griffiths, desigualdad de, 367
 Gronvold, F. C., 247
 Grüneisen, gamma de, 346-347, 378
 Guggenheim, Edward A., 218, 274, 297, 571
 Guldberg, Cato M., 412
- Habgood, Henry W., 359
 Haldane, John B. S., 161
 Haywood, Richard W., 571
 ^3He , criostato de evaporación, 525
 $^3\text{He}/^4\text{He}$, frigorífico de dilución, 529
 Heinglen, F. A., 254
 Helio, líquido y sólido, 375
 Helmholtz, función de, 231, 235, 307
 Helmes, Eugene C., 380
 Heller, Peter, 364, 366
 Helmholtz, Hermann von, 80
 Henry, Warren E., 509
 Hill, J. S., 521
 Hill, R. W., 374, 381
 Hudson, Ralph P., 520, 539
 Hull, G. W., 526
- Imanación, 46, 499
 Imanación espontánea, 368
 Inaccesibilidad del cero absoluto, 555
 Inducción magnética, 46
 Información, 320-321
 Intensidad magnética, 46
 Intensiva, propiedad, 47, 401
 Inversión, 350
 temperatura máxima de, 351, 353
 de población, 546
 Iones magnéticos, 500
 Irradiación, 97
 Irreversibilidad:
 y entropía, 203
 mecánica externa, 170, 203
 mecánica interna, 172, 204
 química, 173, 205
 térmica externa, 172, 205
 térmica interna, 172, 207
 Irreversibilidad externa:
 mecánica, 170, 203
 térmica, 172, 205
 Irreversibilidad interna:
 mecánica, 172, 204
 térmica, 172, 207
- Isoterma, 9
 crítica, 30
 Isoterma crítica, 30
- Jacquinet, J. F., 543
 James, B. W., 249
 Jensen, Harald C., 124
 Johnston, Herrick L., 108
 Jones, Richard V., 250
 Joule, ciclo de, gas ideal, 165
 Joule, coeficientes de, 111, 261
 Joule, efecto, 111, 465
 Joule, expansión libre de, 261
 Joule, James Prescott, 80, 111
 Joule-Kelvin, coeficiente de, 261, 350, 381
 Joule-Kelvin, efecto, 348
 Joule-Kelvin, expansión de, 158, 261
 Joule-Thomson, expansión de, 158, 261
- Kadanoff, Leo P., 363
 Kaeser, Robert S., 520
 Kamerlingh-Onnes, Heike, 559
 Katz, León, 124
 Kapitza, Petr L., 356, 559
 Keesom, Pieter H., 247, 335
 Kelvin, ecuaciones
 termoelectricas de, 474
 Kelvin, escala de temperaturas, 19, 185
 y mecánica estadística, 305
 Kelvin, Lord (William Thomson), 156, 161, 175, 217
 Kellers, C. Fred, 374
 Kelly, Don C., 571
 Kerr, E. C., 375
 Kestin, Joseph, 571
 Kirby, Richard K., 250, 285
 Kirchhoff, ley de, 97
 Kirk, A., 559
 Kirwin, Donald F., 168
 Kittel, Charles, 571
 Klein, M. J., 408
 Knudsen, efecto, 16, 492
 Kojo, E., 374
 Kramers, H. C., 374, 519
 Kroemer, Herbert, 571
 Kundt, tubo de, 129
 Kunzler, John E., 526
 Kurti, Nicholas, 516, 517, 519, 528, 542, 559
- Lámina superficial, 41, 60, 456
 Langevin, ecuación de, 561
 Langevin, Paul, 506
 Lagrange, método de los
 multiplicadores de, 301, 434, 479, 503, 564
 Landé, Alfred, 176
 Landé, factor de desdoblamiento
 de, 497

- Landsberg, Peter T., 176, 571
 Laplace, Pierre Simon de, 126
 Lee, Tsung Dao, 539
 Lenz, Heinrich F. E., 475
 Ley de acción de masas, 412
 Ley de Hooke, 41
 Liecuación de gases, 351
 Lindemann, ecuación de, 268
 Lindenfeld, P., 510
 Línea de escarcha, 32
 Línea de hielo, 32
 Línea del punto triple, 34
 Lipa, John A., 364
 Líquido saturado, 29
 «Liquidus», 440
 Lombardo, G., 491
 London, Fritz, 529
 Lopenon, M. T., 543
 Lounasmaa, Olli V., 374, 381, 543, 572
 Lundquist, Stig O., 335
 Lundstrom, V., 335
- MacDougall, D. P., 519, 559
 Macroestado, 299
 Macroscópico, criterio, 3
 Magnetismo, 46
 atómico, 496
 nuclear, 537
 Magnetómetro SQUID, 526
 Magnetón de Bohr, 497
 Magnetón nuclear, 537
 Mandl, Franz, 571
 Máquina de vapor, 146, 149
 Masa molar, 84, 132
 Massieu, función de, 258
 Maxwell, demonio de, 321
 Maxwell, distribución de, 313
 Maxwell, E., 375
 Maxwell, James Clark, 321
 Maxwell, relaciones de, 235
 Mayer, Julius Robert, 80
 Mecánica estadística, 4, 131, 295
 Medición de la temperatura, 11
 Meincke, Peter P. M., 248, 251
 Meixner, Josef, 467
 Membrana semipermeable, 384
 Mendoza, Eric, 194
 Mezcla, 173, 206, 387
 Mezcla frigorífica, 441
 Microestados, 299
 Microscópico, criterio, 4, 130
 Milner, J. H., 521
 Modelo de Ising, 372
 Mol, 84
 Momento eléctrico, 45
 Motor:
 de Carnot, 213
 de combustión externa, 146
 de combustión interna, 146, 151
 Diesel, 146
 de gasolina, 146
 de Stirling, 146
 térmico, 145
- Móvil perpetuo, 157, 171
 Movimiento browniano, 132
- NCM (nitrato de cerio-magnesio), 512, 528
 Nernst, ecuación de, 419
 Nernst, Hermann Walther, 556
 Nernst-Simon, enunciado del tercer principio de la termodinámica, 555, 557, 561
 Nesmeyanov, Alexei N., 285
 Newton, Sir Isaac, 126
 Nivel de energía, 297
 Número de Avogadro, 132
 Número cuántico magnético, 497
- Olzewski, Karol S., 559
 Onda longitudinal, velocidad de una, 124
 Onsager, ecuaciones de, 220
 Onsager, Lars, 467
 Onsager, relación recíproca de, 221, 468
 Opalescencia crítica, 360
 Oscilador armónico, 327
 Otto, ciclo, 152, 200
 Overton, William C., 253, 254
- Par termoeléctrico, 21, 469, 475
 Parámetro de ordenación, 360
 Parámetro de ordenación reducido, 361
 Pared adiabática, 7
 Pared diatérmica, 7
 Pascal (unidad), 17, 29
 Pearlman, Norman, 335
 Peltier, efecto, 101, 465
 Perkins, Henry C., 572
 Perlick, A., 247, 251
 Peso molecular, 84, 132
 Petit, Alexis T., 193, 257
 Piezoeléctrica, función de Gibbs, 491
 Piezoeléctrico, efecto, 464
 Pila, 43, 458
 Pila Daniell, 459
 Pila reversible, 43, 60
 Pippard, Alfred B., 176
 Piroeléctrico, efecto, 462
 Pirómetro óptico, 481
 Planck, función de, 258
 Planck, Max, 156, 218
 Plumb, Harmon H., 129, 571
 Población, inversión de, 546
 Pohl, Robert O., 491
 Polarización:
 eléctrica, 45
 magnética (imantación), 499, 536
 Pollack, Gerald L., 267
 Potencial químico, 399
 Potencial termodinámico, 396
 Pound, Robert V., 547, 548, 552
- Powell Robert L., 93
 Presión parcial, 383
 Presión de radiación, 486
 Presión reducida, 361
 Presión de superficie, 42
 Presión de vapor, 33
 fórmula para la, 285
 medición de la, 283
 Presión de vapor, constante de la, 280
 Presión de vapor, termómetro de, 525
 Presión-volumen, diagrama, 30, 55
 Primer principio de la termodinámica, 77
 para sistemas compuestos, 83
 para sistemas simples, 80
 Principio del aumento de entropía, 209
 Principio cero de la termodinámica, 8
 Principio de los estados correspondientes, 256, 274, 361
 Probabilidad termodinámica, 217, 299, 304, 320
 Proceso:
 irreversible, 174
 reversible, 170, 174
 Proceso isoentrópico, 197
 Propiedad termométrica, 12
 Pulfrich, H., 249
 Punto criohídrico, 440
 Punto crítico, 30
 Punto crítico, exponente del, 363
 Punto de ebullición, elevación del, 454
 Punto fijo, 12
 en física de bajas temperaturas, 524
 patrón, 23
 Punto de ebullición normal, 14
 Punto de fusión normal, 14
 Punto de sublimación normal, 14
 Punto triple, 12
 del agua, 12, 32
 datos del, 32
 Purcell, Edward M., 547, 548, 552
- Quinnell, E. H., 525
- Radford, Loren E., 520
 Radiación del cuerpo negro, 97, 475, 486
 Radiación, ecuación de Planck de la, 481
 Radiación térmica, 95, 98
 Raleigh, F. V., 283
 Ramsey, Norman F., 547, 548, 552
 Rankine, ciclo, 150
 Raoult, ley de, 454

- Rapp, Donald, 572
 Ražnjević, Kuzman, 275
 Reacción en el equilibrio, 407
 Reed, Robert D., 572
 Regenerador, 147
 Regla de las fases, 437, 446
 Rehle, 288
 Relación de compresión, 154
 Relación enfriamiento-energía, 161
 Relación de expansión, 154
 Rendimiento térmico, 145, 201
 Resistencia, termómetro de, 20
 Reversibilidad:
 y entropía, 201
 e irreversibilidad, 169
 Reynolds, William C., 572
 Riemann, función zeta de, 333, 569
 Roberts, Louis D., 538
 Robinson, F. N. H., 520
 Rock, Peter A., 572
 Rodd, Philip, 321
 Rose, Fred C., 538
 Rossini, Frederick D., 112
 Roy, Radha Raman, 572
 Rühchardt, Eduard, 121
 Rühchardt, método de, 121
 Rumford, Conde (Benjamin Thompson), 80
 Rushbrooke, desigualdad de, 366

 Sackur, Otto, 310
 Saha, ecuación de, 421
 Saha, Megh Nad, 419
 Saling, Gerhard L., 571
 Sargent, ciclo de:
 de gas ideal, 165
 Satterthwaite, Cameron B., 344
 Saturación, curva de, 30
 Schneider, William G., 359
 Schmidt, Ernst, 72
 Schottky, curva de, 518
 Schottky, ecuación de, 511
 Sears, Francis W., 176, 571
 Seebeck, coeficiente de, 469
 Seebeck, efecto, 464
 Séguin, Marc, 80
 Segundo principio de la termodinámica:
 enunciado de Caratheodory, 176
 enunciado de Clausius, 163, 225
 enunciado de Kelvin-Planck, 156, 554
 enunciado de Kelvin, 156, 225
 enunciado de Planck, 156
 Seidel, G., 247
 Shirley, David A., 520, 529
 SI, unidades, 29
 Signos, convención de, para el calor y el trabajo, 52, 77, 79
 Simon, Francis E., 268, 283, 380, 516, 519, 528, 556, 559, 560
 Simon y Glatzel, ecuación de, 268
 Simpson, Oliver C., 316
 Sistema, 3, 169
 Sistema compuesto, 67
 Sistema heterogéneo, 394, 432
 Sistema hidrostático, 28, 53
 Smith, D. G., 124
 Soini, J. K., 543
 Solar, constante, 105
 Sólido paramagnético, 499
 «Solidus», 440
 Sommerfeld, Arnold, 336, 343
 Spencer, Hugh M., 118
 Stark, efecto, 501
 Stefan-Boltzmann, constante de, 101
 Stefan-Boltzmann, ley de, 100, 485
 Stefan, Josef, 100
 Stern, Otto, 316
 Stirling, aproximación de, 300, 503
 Stirling, ciclo, 158
 Stirling, frigorífico de, 357
 Stirling, motor de, 146
 Stirling, Robert, 146
 Stone, N. J., 520, 529
 Sublimación, 31, 277
 Superconductor, imán, 516
 Superficie adiabática reversible, 177
 Susceptibilidad diferencial isotérmica, 370
 Swenson, Clayton A., 379, 560
 Swim, Richard T., 253

 Taconis, K. W., 529
 Tammann, Gustav H. J. A., 32
 Tapón poroso, experimento del, 348
 Taylor, R. Dean, 375
 $T dS$, ecuaciones, 237, 238, 258-259
 Temperatura, 4, 8, 9
 Celsius, 19
 cero absoluto de, 19, 187, 559
 crítica, 29-30
 empírica, 11, 15
 del gas ideal, 19, 187
 Kelvin, 19, 185-186, 305
 Kelvin negativa, 544
 magnética, 517
 máxima de inversión, 351, 353
 Temperatura, escala Celsius de, 19
 Temperatura-entropía, diagrama, 196, 355-356
 para el dióxido de carbono, 199
 para el hidrógeno, 357
 para el helio, 358
 Temperatura, escala práctica internacional de 1968, 22
 Temperatura magnética, 517

 Temperaturas máximas de inversión, 351, 353
 Terner, E., 335
 Tensión superficial, 42, 457
 Teoremas matemáticos, 38, 233
 Teoría cinética, 131
 Tercer principio de la termodinámica, 554
 Termodinámica, objeto de la, 5
 Termoelástico, efecto, 463
 Termoeléctrica, potencia, 465
 Termoeléctrica, refrigeración, 475
 Termoeléctricos, fenómenos, 464
 Termometría de bajas temperaturas, 523
 Termómetro, 11
 acústico, 129
 de carbono, 525
 de gas, 15
 de germanio, 526
 NCM, 528
 de par termoeléctrico, 21
 de presión de vapor, 525
 de resistencia, 20
 SQUID, 526
 Termounión, 101
 Termómetro acústico, 129
 Termómetro de gas, 15
 Termómetros de carbono, 525
 Tetrode, H., 310
 Thompson, Benjamin, 80
 Thomson, efecto, 466, 471
 Tolman, Richard C., 467
 Trabajo, 51
 adiabático, 75
 de un alambre, 59
 convención de signos para el, 52, 77, 80
 diferencial inexacta del, 57
 de una lámina superficial, 60
 de una pila reversible, 60
 en un proceso cuasi-estático, 57
 de un sistema hidrostático, 53
 de un sólido dieléctrico, 62
 de un sólido magnético, 64
 Trabajo de flujo, 230
 Transición de fase de primer orden, 262
 Transmisión de calor, coeficiente global de, 105
 Trouton, regla de, 277
 Turner, Louis A., 176
 Tyndall, John, 100

 Universo (entorno termodinámico), 3, 169

 Van't Hoff, isóhara de, 416
 Van Ness, Hendrick C., 572
 Van der Waals, ecuación de, 35, 139
 Vapor, 29, 34
 Vapor, línea del, 32
 Vapor no saturado, 29

584 INDICE

Vapor saturado, 29
Vaporización, 29, 269
Vargaftik, N. B., 271
Varilla paramagnética, 46
Verwiebe, Frank L., 34
Virial, desarrollo del, 107, 139
Viscosidad, 131

Waage, Peter, 412
Waller, Ivar, 335

Wasscher, J. D., 374
Westrum, Edgar, 247
Wexler, A., 344
White, David, 108
White, Guy K., 250, 345, 572
Wien, ley de, 485
Wiersma, E. C., 516, 519, 522
Wilks, John, 572
Wilhelm, J., 518
Willis, Jack, 168

Wróblewski, Zygmunt Florenty
von, 559
Wu, Chien Shiung, 539

Yang, Chen Ning, 539
Yates, Bernard, 249
Young, módulo de, 41

Zeeman, efecto, 499
Zemansky, Mark W., 572
Zustandsumme, 302

